FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

140. BAND
VIERTES HEFT
MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 140 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Rüdorff, W., und **H. Zannier,** Eine maßanalytische Bestimmungsmethode von Kalium und Ammonium nebeneinander 241

Gastinger, E., Über die quantitative Bestimmung von Gallium neben Aluminium und Zink mittels Kupferron 244

Gastinger, E., Über eine quantitative Bestimmungsmethode von Gallium in technischen Aluminiumlegierungen 252

Horak, O., Die Anwendung des Entwicklungsverfahrens zur Schwefelbestimmung in Chrommetall und Ferrochromsorten 255

Mahr, C., und **H. Otterbein,** Eine neue Methode zur Bestimmung von Chlorid in Halogenidgemischen. Mit 2 Textabbildungen 261

Nielsch, W., Zur photometrischen Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim. Mit 2 Textabbildungen 267

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen,
anorganisch-analytische Abteilung.

Eine maßanalytische Bestimmungsmethode von Kalium und Ammonium nebeneinander.

Von
W. Rüdorff und H. Zannier.

(Eingegangen am 2. September 1953.)

Über die gravimetrische und maßanalytische Bestimmung des Kaliums als Kaliumtetraphenyloborat, $K[B(C_6H_5)_4]$, ist in dieser Zeitschrift in der letzten Zeit mehrfach berichtet worden[1–7]. Der besondere Vorteil dieser Bestimmungsmethoden liegt neben der großen Zeitersparnis vor allem darin, daß selbst größere Mengen von Natrium, Erdalkalien und Aluminium sowie Phosphat die Analyse nicht stören. Die Kaliumbestimmung ist ferner in Gegenwart der meisten Schwermetalle durchführbar, wenn die Fällung aus saurer Lösung erfolgt[4] oder wenn die Schwermetalle komplex gebunden werden[8]. Dagegen dürfen Ammonium-, Rubidium- und Cäsium-Ionen, die gleichfalls schwer lösliche Tetraphenyloborate bilden, nicht anwesend sein. Eine Berücksichtigung der beiden letztgenannten Kationen wird stets auf Sonderfälle beschränkt bleiben und soll hier nicht behandelt werden. Viel häufiger ist dagegen der Fall, daß Kalium und Ammonium nebeneinander vorliegen.

Wenn die Analyse sehr große Mengen von Ammoniumsalzen enthält, und diese nicht quantitativ bestimmt werden müssen, wird es immer am zweckmäßigsten sein, die Ammoniumsalze vor der Kaliumbestimmung durch Abrauchen mit H_2SO_4 oder durch nasse Verbrennung mit Königswassser zu entfernen. Sollen aber sowohl Kalium als auch Ammonium bestimmt werden, so mußte bisher das Ammonium nach Abdestillation der mit NaOH versetzten Lösung in der üblichen Weise ermittelt werden und anschließend in der ammoniumsalzfreien Lösung das Kalium mit Natriumtetraphenyloborat, „Kalignost", gefällt werden. Einen anderen Weg hat M. Kohler[4] vorgeschlagen: Er fällt Kalium und Ammonium zusammen als Tetraphenyloborate und erhält aus der Auswage die Summe von $K + NH_4$. Darauf wird der Niederschlag in Aceton gelöst und mit NaOH verkocht. Dabei verflüchtet sich das Ammoniak mit dem Aceton und aus der acetonfreien Lösung fällt das $K[B(C_6H_5)_4]$ wieder aus.

Die von Kohler angegebenen Beleganalysen lassen erkennen, daß auf diesem Wege im allgemeinen gute Resultate für NH_4^+ und K^+ erhalten werden. Nach unseren Beobachtungen erhält man allerdings nur dann richtige Werte, wenn sich 2 Fehler annähernd kompensieren. Wenn man nämlich ammoniumfreie Fällungen von $K[B(C_6H_5)_4]$ in Aceton löst und mit NaOH verkocht, so tritt stets eine geringe Zersetzung des Tetraphenyloborats ein, so daß bis zu 6% zu niedrige K-Werte erhalten

werden. In Gegenwart von Ammoniumtetraphenyloborat sind die Verhältnisse günstiger, weil ein Überschuß von $[B(C_6H_5)_4]^-$ in der Lösung vorhanden ist. Außerdem fällt das Kaliumsalz schon aus, bevor alles Aceton und das gesamte Ammonium verkocht sind. Dabei kann dann $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ durch Mischkristallbildung* mit dem Kalium gefällt werden, wodurch der Minusfehler in der Kaliumbestimmung ausgeglichen wird. Diese Methode hat den Nachteil, daß der Verbrauch an dem immer noch verhältnismäßig teuren Kalignost sehr hoch ist, denn bei dem üblichen 1½fachen Überschuß an Fällungsreagens benötigt man für 10 mg NH_4 etwa 300 mg Kalignost, für 10 mg K dagegen nur 130 mg.

Erwünscht ist eine Kaliumbestimmung als $K[B(C_6H_5)_4]$ neben Ammonium, ohne daß das Ammonium abdestilliert oder als Tetraphenyloborat ausgefällt werden muß, wobei es besonders günstig wäre, wenn im gleichen Arbeitsgang auch das Ammonium quantitativ bestimmt werden könnte. Eine solche Möglichkeit bietet sich in der Überführung des Ammoniums mit Formaldehyd zu *Urotropin* nach der bekannten Reaktion:

$$4NH_4^+ + 6CH_2O \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4 + 6H_2O + 4H^+,$$

von der bei der „Formoltitration" von Ammoniumsalzen Gebrauch gemacht wird. Alkalische und sogar fast neutrale Urotropinlösungen geben mit Kalignost keine Fällung. Dementsprechend löst sich $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ auf Zusatz von Formaldehyd und NaOH vollständig auf. Fällt man nun aber Kalium in Gegenwart von Urotropin mit Kalignost, so wird, wenn Formaldehyd nicht in großem Überschuß vorhanden ist und die Lösung neutral oder nur schwach alkalisch reagiert, der geringe nach obiger Gleichung im Gleichgewicht vorhandene Anteil von NH_4^+-Ionen mit dem Kalium mitgefällt und man erhält zu hohe Werte für Kalium. Deshalb muß die Kaliumfällung in Gegenwart eines großen Überschusses von Formaldehyd und in ziemlich stark alkalischer Lösung vorgenommen werden. Die Fällung als $K[B(C_6H_5)_4]$ erfolgt, wie wir an reinen Kaliumlösungen geprüft haben, auch aus alkalischen Lösungen quantitativ und in gut filtrierbarer Form, letzteres allerdings nur dann, wenn die Zugabe der Kalignostlösung langsam und in der Wärme erfolgt. In der Kälte erhält man sehr schlecht filtrierbare Niederschläge.

Nach der vorstehenden Methode ist es nun möglich, zunächst durch eine Formoltitration das Ammonium zu bestimmen. Für die Kaliumbestimmung wird dann anschließend Formalin in großem Überschuß und so viel festes NaOH zugegeben, daß die Lösung etwa 1 n an NaOH ist. Das in der Hitze mit Kalignostlösung ausgefällte $K[B(C_6H_5)_4]$ wird nach Erkalten der Lösung nach der von uns ausgearbeiteten „Acetonmethode[3]" maßanalytisch bestimmt.

Soll nur Kalium in Gegenwart von Ammonium bestimmt werden, so wird man nach Zugabe von reichlich Formalin sofort stark alkalisch machen und mit Kalignost fällen.

* Die Röntgendiagramme von $K[B(C_6H_5)_4]$ und $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ lassen auf das gleiche Gitter schließen.

In der Tab. 1 sind einige Analysen zusammengestellt, die nach dieser Methode durchgeführt wurden. Bei den Analysen 6 bis 9 wurde nur das Kalium bestimmt. Die gegebenen Mengen K und NH_4 waren dem Analysierenden bei den Bestimmungen 4 und 5 nicht bekannt gewesen. Aus den Werten der Tab. 1 geht hervor, daß selbst bei einem Gewichtsverhältnis von $NH_4 : K > 4$ noch gute Werte erhalten werden.

Tabelle 1. *NH_4- und K-Bestimmungen nebeneinander.*

Nr.	Gegeben mg NH_4	Gegeben mg K	Formalin ml	Verbrauch ml 0,05 n NaOH-Lösung	Gefunden mg NH_4 Δ mg	Formalin ml insgesamt	Verbrauch ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung	Gefunden mg K Δ mg
1	8,26	14,82	8	9,33	8,42+0,16	23	7,56	14,78—0,04
2	23,60	14,82	10	26,19	23,62+0,02	60	7,66	14,98+0,16
3	10,62	15,99	8	11,57	10,44—0,18	25	8,17	15,97—0,02
4	35,40	21,30	10	38,81	35,00—0,40	90	10,92	21,33+0,03
5	64,90	15,60	15	71,14	64,17—0,73	150	7,97	15,58—0,02
6	6,97	15,60	—	—	— —	20	7,90	15,45—0,15
7	11,80	15,21	—	—	— —	30	7,82	15,29+0,08
8	17,70	14,82	—	—	— —	45	7,62	14,90+0,08
9	67,25	15,60	—	—	— —	130	7,99	15,62+0,02

Arbeitsvorschrift.

Die Analysenlösung, die nicht mehr als 10—20 mg K enthalten soll und gegen Methylrot neutral reagieren muß, wird mit etwa 10 ml 30%igem Formalin versetzt, das vorher mit 0,05 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein genau neutralisiert war. Mit 0,05 n carbonatfreier Natronlauge wird bis zum Umschlag titriert.

1 ml 0,05 n NaOH-Lösung entspricht 0,902 mg NH_4.

Darauf wird zu der Lösung noch einmal Formalin gegeben, und zwar soviel, daß die Lösung etwa 2—2,5 ml Formalin auf 1 mg NH_4 enthält. Anschließend wird durch Zugabe von festem NaOH auf eine Alkalität von etwa 1 n gebracht und bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Unter ständigem Rühren wird aus einer Pipette tropfenweise 0,2%ige Kalignostlösung zugegeben. Die Trübung von ausfallendem Kaliumtetraphenyloborat tritt oft erst nach Zusatz von einigen ml der Kalignostlösung ein. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert (Schleicher & Schüll 595) und zuerst mit an $K[B(C_6H_5)_4]$ gesättigtem Wasser, dann kurz mit destilliertem Wasser gewaschen. Niederschlag samt Filter werden in das bei der Fällung benutzte Becherglas gegeben und mit Aceton übergegossen. Für je 20 mg K sollen nicht mehr als 20—25 ml Aceton gebraucht werden. Nach Zugabe von 1—2 ml 2 n Essigsäure, 1 ml 0,1 n KBr-Lösung und 2 Tropfen Eosinlösung wird mit 0,05 n $AgNO_3$-Lösung bis zum Umschlag titriert. Am Ende der Titration ist das Filter öfters mit einem Glasstab in der Flüssigkeit zu bewegen. Von den verbrauchten ml $AgNO_3$-Lösung ist die zugesetzte Menge KBr in Abzug zu bringen.

1 ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 1,955 mg K.

Wir danken der Fa. Heyl und Co., Hildesheim, für die Überlassung von Kalignost.

Literatur.

[1] Raff, P., und W. Brotz: Diese Z. **133**, 241 (1951) (gravimetrisch). — [2] Flaschka, H.: Diese Z. **136**, 99 (1952) (mikrogravimetrisch). — [3] Rüdorff, W., und H. Zannier: Diese Z. **137**, 1 (1952) (maßanalytisch). — [4] Kohler, M.: Diese Z. **138**,

9 (1953) (gravimetrisch). — [5] FLASCHKA, H., A. HOLASEK und A. M. AMIN: Diese Z. **138**, 161 (1953) (Mikrotitration). — [6] FLASCHKA, H., A. M. AMIN und A. HOLASEK: Diese Z. **138**, 241 (1953) (Mikrotitration). — [7] RÜDORFF, W., und H. ZANNIER: Diese Z. **140**, 1 (1953) (maßanalytisch). — [8] RÜDORFF, W., und H. ZANNIER: Angew. Chem. **64**, 613 (1952).

Prof. Dr. W. RÜDORFF, Tübingen, Wilhelmstr. 33.

Aus dem chemischen Laboratorium der Westinghouse-Gesellschaft, Paris.

Über die quantitative Bestimmung von Gallium neben Aluminium und Zink mittels Kupferron.

Von
EKKEHARD GASTINGER.

(Eingegangen am 4. September 1953.)

Gallium ist in seinem analytischen Verhalten dem Aluminium sehr ähnlich, so daß seine Bestimmung neben dem genannten Element kaum möglich ist. Mit Kupferron, dem Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins ist jedoch die Trennung verhältnismäßig einfach. Die Methode wurde erstmalig von MOSER und BRUKL[1] angegeben und beruht auf der stark verschiedenen Löslichkeit der Gallium- und Aluminiumsalzes des Nitrosophenylhydroxylamins in Säuren: Während Aluminium mit Kupferron in 1 n Mineralsäuren nicht mehr quantitativ fällbar ist, kann man Gallium noch aus einer 2 n Säure niederschlagen, wobei ein Innerkomplexsalz von der Formel $[C_6H_5N(NO)O]_3Ga$ entsteht.

Später hat SCHERRER[2] die Abtrennung des Galliums vom Aluminium mit Kupferron beschrieben. Da die Untersuchungen der genannten Autoren nicht sehr ausgedehnt waren, schien es lohnend, genauere Beobachtungen anzustellen und Erfahrungen zu sammeln. In der vorliegenden Arbeit wurde außerdem die Bestimmung des Galliums neben Zink genauer studiert, weil der Fall in der Praxis häufig vorkommt.

Allgemeine Bemerkungen.

Reagenzien.

Die verwendeten Reagenzien waren Präparate pro analysi der Firma Merck-Darmstadt. Kupferron wurde ohne vorherige Reinigung in Wasser zu einer 5%igen Lösung gelöst. Die Galliumsulfatlösung wurde nach REICHEL[3] folgendermaßen hergestellt: Eine genau abgewogene Menge reinsten Metalles (99,999%ig) von den Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall wurde in einem Porzellantiegel von 50 ml Inhalt mit 5 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml konz. Salpetersäure übergossen und vorsichtig erwärmt. Das Metall löste sich sehr schnell. Nun wurde am Luftbad bis zum Aufhören der SO_3-Entwicklung erhitzt. Der Rückstand wird mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure bekannten Gehaltes aufgenommen und im Meß-

kolben aufgefüllt. Die Aluminiumsulfatlösung wurde durch Auflösen einer abgewogenen Menge reinsten Metalles (99,999%ig) aus dem Aluminiumwerk Bitterfeld in einer gemessenen Menge Schwefelsäure bekannten Gehaltes hergestellt. Ebenso wurde die Zinksulfatlösung aus *Zink* pro analysi von Merck bereitet.

Versuchsmethodik.

In einer früheren Arbeit[4] wurden die Verhältnisse bei Fällungen mit Kupferron genauer studiert. Es zeigte sich, daß man die praktisch unvermeidbare Ausfällung von freiem Nitrosophenylhydroxylamin mit dem durch Kupferron gebildeten Komplexsalz weitgehend unterdrücken muß, um Störungen und besonders Mitfällungen zu vermeiden. Es folgt, daß das Fällungsvolumen, die Menge der Lösungsmittel sowie der Säuregehalt der Lösung aufeinander abzustimmen sind. Daraus ergeben sich eine Reihe allgemein gültiger Richtlinien für die Anwendung von Kupferron, die hier kurz wiedergegeben seien:

a) Die Löslichkeit des Niederschlags in Säuren muß hinreichend bekannt sein.

b) Die Menge des zu fällenden Metalles und seiner Begleitmetalle muß wenigstens größenordnungsmäßig bekannt sein.

c) Die Konzentration der freien Säure in den zu fällenden Lösungen soll möglichst klein gehalten werden.

d) Die Temperatur während der ganzen Fällungsoperation ist zwischen 0 und 10° C zu halten.

e) Es muß sofort nach der Fällung filtriert werden.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde immer unter schwachem Saugen durch gehärtete Filter filtriert. Die letzten Reste des Niederschlages kleben oft fest an der Wandung des Becherglases. Sie werden mit kleinen Filterpapierstückchen abgewischt und diese zur Hauptmenge des Niederschlages gebracht. Große Mengen an Filtrierpapier sind zu vermeiden. Alle mit Kupferron erzeugten Niederschläge werden nach der Filtration zu Ga_2O_3 verglüht und als solches gewogen.

Versuche und Versuchsergebnisse.

1. Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamingallium in verdünnter Schwefelsäure.

Es erschien wichtig, zunächst die Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamingallium in verdünnter Schwefelsäure kennenzulernen. Dazu wurden in ein Becherglas eine bestimmte Menge $Ga_2(SO_4)_3$-Lösung mittels Mikrobürette genau eingemessen und dann eine berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Nach Abkühlung der Lösung auf 10° C durch Einstellen in kaltes Wasser wurde mit 5%iger Kupferronlösung gefällt und sofort filtriert. Nach beendeter Fällung betrug das Volumen 200 ml. Gewaschen wurde mit dem Filtrat. Es wurden immer 27,8 mg Ga_2O_3 gefällt, die der früher angegebenen Formel des Komplexsalzes entsprechende Menge Kupferron ist 138 mg. Es wurde bei allen Fällungen mindestens diese Menge und erheblich mehr angewendet, so daß bestimmt immer eine ausreichende Menge Fällungsmittel vorhanden war.

Aus Tab. 1 ist zu erkennen, daß Nitrosophenylhydroxylamingallium in Schwefelsäure von höherer Konzentration als 0,01 n merklich löslich ist. Um die Fällung in diesem Falle dennoch möglichst vollständig zu gestalten, ist ein größerer Überschuß an Kupferron notwendig, wodurch einerseits die Löslichkeit des Niederschlages zurückgedrängt wird, andererseits die Acidität der Lösung durch das ausgeschiedene freie Nitrosophenylhydroxylamin absinkt und Gallium von dem letzteren mitgerissen wird.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamingallium in verdünnter Schwefelsäure.

Angewendete Menge Ga_2O_3: 27,8 mg; mindest notwendige Menge Kupferron: 138 mg; Volumen nach der Fällung: 200 cm^3.

Versuch Nr.	H_2SO_4-Konzentration (Normalität)	Angewendete Menge Kupferron in g	Gefundene Menge Ga_2O_3 in mg	Differenz in mg	Bemerkungen
1	4	0,15	4,2	— 23,6	
2	2	0,15	4,9	— 22,9	
3	1	0,15	11,4	— 16,4	
4	0,1	0,15	22,8	— 5,0	
5	0,01	0,15	27,5	— 0,3	
6	0,001	0,15	27,8	± 0.0	
7	4	0,30	15,8	— 12,0	
8	2	0,30	23,7	— 4,1	
9	1	0,30	26,2	— 1,6	
10	0,1	0,30	27,6	— 0,2	
11	0,01	0,30	27,4	— 0,4	
12	0,001	0,30	27,8	± 0,0	
13	4	0,45	22,6	— 5,2	
14	2	0,45	25,1	— 2,7	
15	1	0,45	27,2	— 0,6	
16	0,1	0,45	27,8	± 0,0	
17	0,01	0,45	27,6	— 0,2	
18	0,001	0,45	11,9	— 15,9	Filtrat trüb
19	4	0,60	26,7	— 1,1	
20	2	0,60	27,6	— 0,2	
21	1	0,60	27,8	± 0,0	
22	0,1	0,60	27,8	± 0,0	
23	0,01	0,60	—		Niederschlag
24	0,001	0,60	—		läuft d. d. Filter

Man kann sagen, daß es am besten ist, mit der Säurekonzentration die Normalität 2 nicht zu überschreiten, um nicht zu große Schwierigkeiten durch das sonst ausgeschiedene freie Nitrosophenylhydroxylamin zu haben. Es hat aber auch keinen Sinn, mit der Säurekonzentration unter 0,1 n herunterzugehen, weil sonst der Niederschlag leicht durch das Filter läuft. Zusatz von etwas Ammoniumsulfat bringt den Niederschlag leichter zum Ausflocken und macht ihn dadurch besser filtrierbar.

Für den praktischen Gebrauch ist es vorteilhaft, eine Tabelle zu besitzen, welche angibt, wieviel Ga in einem Fällungsvolumen einer bestimmten Acidität enthalten sein kann und mit welcher Menge Kupferron gefällt werden kann, ohne daß es zu großen Abscheidungen von freiem Nitrosophenylhydroxylamin und den damit verbundenen Schwierigkeiten kommt. Diese Werte können aus der Tab. 1 ohne weiteres entnommen werden. Sie sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Konzentration der Schwefelsäure (Normalität)	Maximal fällbare Menge Ga (gerechnet als Oxyd) in g	Maximale Menge Kupferron in g
0,001	0,375	2,5
0,01	0,300	2,0
0,1	0,215	1,5
1,0	0,150	1,0
2,0	0,105	0,7

2. Fällung in Gegenwart von Weinsäure.

Nach Schwarz von Bergkampf[5] gelingt die Galliumfällung mit Kupferron in Anwesenheit von Weinsäure nur in Schwefelsäure von weniger als 0,6 n. Zur Prüfung dieser Angabe wurde genau dieselbe Fällungsreihe

Tabelle 3. *Fällung von Gallium mit Kupferron bei Gegenwart von Weinsäure.* Angewendete Menge Ga_2O_3: 27,8 mg; Fällungsvolumen: 200 ml.

Versuch Nr.	H_2SO_4-Konzentration (Normalität)	Angewendete Menge Kupferron in g	Gefundene Menge Ga_2O_3 in mg	Differenz in mg
1	4	0,15	1,6	— 26,2
2	2	0,15	5,8	— 22,0
3	1	0,15	11,1	— 16,7
4	0,1	0,15	23,2	— 4,6
5	0,01	0,15	26,0	— 1,8
6	0,001	0,15	27,1	— 0,7
7	4	0,30	19,4	— 8,4
8	2	0,30	25,0	— 2,8
9	1	0,30	27,2	— 0,6
10	0,1	0,30	27,2	— 0,6
11	0,01	0,30	27,9	+ 0,1
12	0,001	0,30	28,0	+ 0,2
13	4	0,45	23,1	— 4,7
14	2	0,45	26,6	— 1,2
15	1	0,45	27,1	— 0,7
16	0,1	0,45	27,3	— 0,5
17	0,01	0,45	27,8	± 0,0
18	0,001	0,45	27,7	— 0,1
19	4	0,60	26,7	— 1,1
20	2	0,60	27,6	— 0,2
21	1	0,60	27,3	— 0,5
22	0,1	0,60	27,8	± 0,0

wie für Tab. 1 aufgenommen, nur waren die Lösungen bezüglich des Gehaltes an Weinsäure 0,5 molar. Da die angewendete Menge Ga_2O_3 immer 27,8 mg betrug, war das Molverhältnis Ga : Weinsäure etwa wie 1 : 36. Wie aus Tab. 3 (S. 247) hervorgeht, ist Weinsäure ohne Einfluß auf die Galliumfällung.

Tabelle 4. *Gewichtszunahme von Ga_2O_3 an der Luft.*

Versuch Nr.	Angewendete Menge Ga_2O_3 in mg	Gewicht nach ½ Std Stehen an d. Luft i. mg	Gewichtszunahme in mg	Gewichtszunahme in % der urspr. Menge
1	18,9	19,4	0,5	2,55
2	40,8	41,5	0,7	1,72
3	84,9	85,4	0,5	0,59
4	127,0	127,3	0,3	0,24
5	220,2	220,8	0,6	0,27

3. *Eigenschaften von Ga_2O_3.*

In der Literatur wird Ga_2O_3 sehr oft als sehr hygroskopisch beschrieben. Nach eigenen Beobachtungen trifft das nicht zu: Galliumhydroxyd wurde durch Fällung von Galliumsulfatlösungen mit Ammoniak erzeugt, der Niederschlag nach dem Auswaschen getrocknet und im Pt-Tiegel $^1/_2$ Std

Tabelle 5. *Bestimmung von Gallium mit Kupferron aus n schwefelsaurer Lösung.*

Versuch Nr.	Volumen nach der Fällung ml	Angewendete Menge Kupferron in g	Angewendete Menge Ga_2O_3 in mg	Gefundene Menge Ga_2O_3 in mg	Differenz in mg
1	200	3.0	131,4	131,4	± 0,0
2	400	2,5	128,9	128,7	— 0,2
3	400	2,5	128,9	129,1	+ 0,2
4	400	2,5	128,9	129,0	+ 0,1
5	250	1,25	64,5	64,5	± 0,0
6	250	1,25	64,5	64,8	+ 0,3
7	250	1,25	64,5	64,5	± 0,0
8	200	1,00	43,9	43,3	— 0,6
9	200	1,00	43,9	43,6	— 0,3
10	200	1,00	43,9	44,2	+ 0,3
11	200	1,00	43,9	44,2	+ 0,3
12	200	0,5	28,2	27,8	— 0,4
13	200	0,5	28,2	28,2	± 0,0
14	200	0,5	28,2	28,1	— 0,1
15	200	0,5	28,2	28,2	± 0,0
16	200	0,5	28.2	28,2	± 0,0
17	200	0,5	28,2	28,6	+ 0,4
18	100	0,5	22,0	22,6	+ 0,6
19	100	0,5	22,0	21,8	— 0,2
20	100	0,5	22,0	21,4	— 0,6
21	100	0,5	22,0	21,8	— 0,2
22	70	0,3	13,2	13,7	+ 0,5
23	100	0,1	4,31	4,30	— 0,01
24	100	0,1	4,31	3,87	— 0,44
25	100	0,1	4,31	3,98	— 0,33

bei 500° C geglüht. Das so erhaltene Ga_2O_3 wurde $^1/_4$ Std der Luft ausgesetzt und die Gewichtszunahme beobachtet (Tab. 4).

Man kann also bei gewöhnlichen Analysen im offenen Tiegel wägen. Das nicht hocherhitzte Oxyd ist in heißer 6 n Salzsäure leicht löslich, erst nach Erhitzen auf 1200° C wird es unlöslich und muß dann mit schmelzendem $KHSO_4$ in Lösung gebracht werden.

4. Testbestimmungen von Gallium mit Kupferron.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu erproben, wurde eine Reihe von Testbestimmungen mit den bisher gewonnenen Erfahrungen durchgeführt. Alle Fällungen wurden in n Schwefelsäure vorgenommen. Das Volumen nach vollendeter Fällung betrug immer 200 ml. Die Resultate sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Sie sind zufriedenstellend.

Tabelle 6. *Fällung von Ga neben Al in 2 n Schwefelsäure.*

Versuch Nr.	Volumen nach der Fällung in ml	Angewend. Menge Kupferron in g	Angewend. Menge Al in mg	Angewend. Menge Ga in mg	Gefundene Menge Ga in mg	Differenz in mg	Verhältnis Ga:Al
1	300	1,50	1000	56,2	56,7	+ 0,5	1: 17,8
2	300	1,50	1000	56,0	55,8	— 0,2	1: 17,8
3	100	0,30	1000	10,4	10,3	— 0,1	1: 96,2
4	100	0,30	1000	10,4	10,2	— 0,2	1: 96,2
5	50	0,15	1000	3,6	4,0	+ 0,4	1:270,0
6	40	0,15	1000	3,2	3,6	+ 0,4	1:312,0
7	300	1,50	100	56,2	56,3	+ 0,1	1: 1,8
8	100	0,30	100	10,4	10,3	— 0,1	1: 9,6
9	100	0,30	100	10,4	10,2	— 0,2	1: 9,6
10	50	0,15	100	3,6	4,1	+ 0,5	1: 27,0
11	40	0,15	100	3,2	3,5	+ 0,3	1: 31,2
12	300	1,50	10	56,2	53,3	— 2,9	1: 0,2
13	100	0,30	10	10,4	10,3	— 0,1	1: 1,0
14	100	0,30	10	10,4	10,4	± 0,0	1: 1,0
15	40	0,15	10	3,2	3,0	— 0,2	1: 3,0

5. Testanalysen zur Trennung des Galliums von Aluminium.

Es wurden dieselben Versuche ausgeführt wie für die Tab. 5, nur wurden die Galliumfällungen in Gegenwart verschiedener Mengen Aluminiumsulfat vorgenommen. Um die Mitfällung von Aluminium möglichst herabzusetzen, arbeitet man bei höherer Säurekonzentration, wobei darauf zu achten ist, daß wegen der in verdünnter Schwefelsäure beschränkten Löslichkeit von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ dieses nicht mitausfällt. Man kann also bei einer gegebenen Aluminiummenge unter ein gewisses Fällungsvolumen nicht heruntergehen. Tab. 6 zeigt die Ergebnisse einer Fällungsreihe in 2 n Schwefelsäure. Die Werte genügen der üblichen Analysengenauigkeit. In n Schwefelsäure macht sich dagegen die Mitfällung des Aluminiums störend bemerkbar (Tab. 7, S. 250).

6. Trennung des Galliums von Zink.

Da Zink selbst in neutralen Lösungen nur bei sehr hohen Konzentrationen mit Kupferron Fällungen gibt, gestaltet sich die Trennung von Gallium in diesem Falle sehr einfach. Man arbeitet am besten in n Schwefelsäure (Tab. 8).

Tabelle 7. *Fällung von Gallium neben Aluminium in n Schwefelsäure.*

Versuch Nr.	Volumen nach der Fällung in ml	Angewend. Menge Kupferron in g	Angewend. Menge Al in mg	Angewend. Menge Ga in mg	Gefundene Menge Ga in mg	Differenz in mg	Verhältnis Ga:Al
1	122	0,10	141,0	3,27	14,50	+11,23	1:43,0
2	60	0,05	70,9	1,86	3,35	+ 1,49	1:38,0
3	250	1,25	210,0	48,00	57,6	+ 9,6	1: 4,4
4	100	0,10	14,1	3,27	4,02	+ 0,75	1: 4,3
5	50	0,05	7,1	1,86	1,80	— 0,06	1: 3,8

Tabelle 8. *Fällung von Gallium neben Zink in n Schwefelsäure.*

Versuch Nr.	Volumen nach der Fällung in ml	Angewend. Menge Kupferron in g	Angewend. Menge Zn in mg	Angewend. Menge Ga in mg	Gefundene Menge Ga in mg	Differenz in mg	Verhältnis Ga:Zn
1	30	0,15	1300	3,13	3,02	—0,11	1:415
2	100	0,30	1300	10,30	10,06	—0,24	1:120
3	100	0,10	331	3,20	3,12	—0,08	1:110
4	50	0,05	165	1,60	1,56	—0,04	1:102
5	30	0,15	130	3,13	2,98	—0,15	1: 42
6	300	1,50	1300	55,8	56,2	+0,4	1: 23
7	250	0,75	662	48,0	48,0	±0,0	1: 13
8	100	0,30	130	10,30	10,40	+0,10	1: 12
9	100	0,10	33	3,20	3,05	—0,15	1: 11

Allgemeine Richtlinien zur Fällung von Gallium mit Kupferron.

Man kann die hier und früher gemachten Beobachtungen folgendermaßen zusammenfassen: Bei der Fällung von Gallium mit Kupferron, besonders in Gegenwart von Aluminium oder Zink ist alles zu vermeiden, was zur Bildung größerer Mengen freien Nitrosophenylhydroxylamins führen kann und was die Zersetzung des Niederschlages befördert.

Große Mengen von Nitrosophenylhydroxylamin reißen Fremd-Ionen mit und liefern durch Verharzung schwer filtrierbare Niederschläge. Beim Verglühen des Niederschlages geben sie große Mengen teeriger Zersetzungsprodukte, welche ein sauberes Arbeiten fast unmöglich machen. Es ergeben sich nachstehende Folgerungen: Die Menge der anwesenden Metalle und die Acidität der Lösung müssen vor der Fällung ungefähr bekannt sein, damit sie mit der Menge des Fällungsmittels und dem Volumen

abgestimmt werden können, was am besten mit einer empirischen Fällungsreihe geschieht (vgl. Tab. 2, S. 247). Man fällt bei Einzelbestimmungen in 0,1 n, bei Trennungen von Al in 2 n und bei Trennungen von Zn in n Schwefelsäure. Das Fällungsvolumen überschreite wenn möglich nie 200 ml. Die Fällung geschieht mit 5%iger, wäßriger Kupferronlösung, die Temperatur während der ganzen Operation steige nie über 10° C (Einstellen in kaltes Wasser). Gewaschen wird mit dem Filtrat oder mit Schwefelsäure der gleichen Konzentration, die mit Kupferron gesättigt ist.

Die Lösung soll außer Metall-Ionen nur SO_4^{2-}-Ionen enthalten. Denn da die Niederschläge schwer auswaschbar sind, können z. B. Chlor-Ionen beim Glühen flüchtiges $GaCl_3$ bilden und so Verluste verursachen. Ammoniumsalze stören nicht.

Der Niederschlag soll zur Vermeidung störender Zersetzungserscheinungen sofort und möglichst rasch, am besten unter schwachem Saugen, durch ein gehärtetes Filter abfiltriert werden. Große Mengen Filtrierpapier sind zu vermeiden, weil durch den beim Verglühen gebildete Kohlenstoff eine teilweise Reduktion des Ga_2O_3 zu Ga_2O vor sich gehen kann, wodurch möglicherweise Verluste entstehen, da Ga_2O bei 660° C flüchtig ist. Deshalb glüht man am besten in flachen Porzellantiegeln in oxydierender Atmosphäre und vermeidet Platintiegel, welche die Reduktion begünstigen und außerdem durch die starke Kohlenstoffabscheidung beim Veraschen leiden können. Es ist vielleicht vorteilhaft, den Niederschlag nach der Filtration erst zu trocknen und den gebildeten Kohlenstoff mit rauchender Salpetersäure vor dem Glühen am Luftbad im Porzellantiegel zu zerstören.

Man kann nach der hier gegebenen Vorschrift Gallium mit der üblichen Analysengenauigkeit bestimmen. Aluminium kann beim Fällen in 2 n Schwefelsäure in 100fachem Überschuß vorhanden sein, ohne daß sich Mitfällungen bemerkbar machen. Von Zink stören auch größere Überschüsse bei Fällung in n Schwefelsäure nicht. Weinsäure stört nicht, wenn ihre Konzentration 0,5 Mole l beträgt und das Verhältnis Ga : Weinsäure = 1 : 36 ist.

Literatur.

[1] Moser, L., und A. Brukl: Mh. Chem. **51**, 327 (1929); vgl. diese Z. **86**, 93 (1931); **93**, 118 (1933). — [2] Scherrer, J. A.: J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 585 (1935). — [3] Reichel, E.: Diese Z. **87**, 321 (1932). — [4] Gastinger, E.: Diese Z. **139**, 1 (1953). — [5] Schwarz von Bergkampf, E.: Diese Z. **90**, 333 (1932).

Dr. E. Gastinger, 3, Rue Tardieu, Paris 18e.

Aus dem chemischen Laboratorium der Westinghouse-Gesellschaft, Paris.

Über eine quantitative Bestimmungsmethode von Gallium in technischen Aluminiumlegierungen.

Von

EKKEHARD GASTINGER.

(Eingegangen am 4. September 1953.)

Gallium kommt in allen aluminiumhaltigen Gesteinen und Mineralien vor und ist deshalb in fast allen Sorten von Rohaluminium enthalten. Der Gehalt ist allerdings meist in der Größenordnung von 10^{-2} bis $10^{-3}\%$, so daß in erster Linie spektralanalytische Bestimmungsmethoden in Betracht kommen. Bei gewissen metallurgischen Prozessen erhält man jedoch Aluminiumlegierungen, in denen das Gallium bis zu Gehalten von 0,1 bis 0,3% angereichert ist, so daß man an rein chemische Bestimmungsmethoden denken kann.

Die Schwierigkeit besteht darin, neben verhältnismäßig großen Mengen Aluminium sehr kleine Mengen Gallium genau zu erfassen. In der vorliegenden Arbeit ist eine Arbeitsvorschrift wiedergegeben, die sich bei technischen Analysen sehr gut bewährt hat und ohne großen Aufwand leicht durchzuführen ist.

Die Abtrennung des Galliums vom Aluminium und Eisen.

Wegen der großen Ähnlichkeit im analytischen Verhalten von Al^{3+}- und Fe^{3+}-Ion einerseits und Ga^{3+}-Ion andrerseits stellt seine Abtrennung von den beiden Erstgenannten das Hauptproblem dar. Nun ist seit den Untersuchungen von SWIFT[1] und anderen Autoren bekannt, daß Äthersalzsäure ein vorzügliches Lösungsmittel für bestimmte Metallchloride darstellt. Äthersalzsäure entsteht durch Sättigen einer Mischung gleicher Teile Wasser und Äther mit gasförmigem Chlorwasserstoff bei 0° C. SWIFT stellte fest, daß $GaCl_3$ aus wäßrigen, salzsauren Lösungen mit Äthersalzsäure vollkommen extrahierbar ist, wenn die HCl-Konzentration in der wäßrigen wie in der ätherischen Phase 5.5—6,5 n ist. SWIFT gibt auf Grund eigener Untersuchungen und der anderer Autoren eine Zusammenstellung der Metallchloride, die in Äthersalzsäure löslich oder nicht löslich sind. Nicht löslich sind die Chloride von Al, Bi, Cd, Pb, Mn, Ni, Os, Pd, Rh, Ag, Th, Ti, W, U, Zr, sowie die Chloride der seltenen Erden. Spurenweise löslich sind die Chloride von Cu, Hg, Pt, Se, V, Zn. Merklich löslich sind die Chloride von Sb, As, Sn, Ge und Te. Stark löslich sind die Chloride von Ga, Au, Mo und Tl. $FeCl_3$ ist in Äthersalzsäure ebenfalls leicht löslich, $FeCl_2$ dagegen nicht. Damit ist das Prinzip des Analysenganges gegeben:

Die Legierung wird in Salzsäure gelöst; dabei bleiben Kupfer und Silicium praktisch ungelöst, die übrigen Metalle gehen fast alle in Lösung, auf jeden Fall Gallium als $GaCl_3$. Eisen geht als $FeCl_2$ in Lösung, solange man den Luftsauerstoff möglichst abhält. Beim nachfolgenden Ausäthern gehen nur Ga und die wenigen Elemente in den Äther, deren Chloride darin löslich sind, also z. B. Spuren von Zn und Fe (als $FeCl_3$, falls dieses durch teilweise Oxydation von $FeCl_2$ entstanden ist). Durch die nachfolgenden Fällungen kann aber Ga davon leicht getrennt werden.

Die Äthersalzsäure wird am elegantesten nach dem Verfahren von FISCHER[2] hergestellt, indem man unter Eiskühlung gleiche Teile von Salzsäure und Äther unter Rühren mit Chlorwasserstoffgas sättigt. Diese Methode erfordert aber eine gewisse Apparatur. Einfacher ist es, nach SWIFT eine bestimmte Menge Äther dreimal mit der gleichen Menge 6 n Salzsäure zu schütteln.

Über die Methodik der Ätherextraktion gehen die Angaben in der Literatur etwas auseinander. SWIFT schüttelt dreimal mit je der gleichen Menge Äthersalzsäure aus. SCHERRER[3] verwendet weniger Äther. Er schüttelt z. B. die salzsaure Lösung mit einem Volumen von 400 ml einmal mit 150 ml Äther, dann zweimal mit je 50 ml. Nach eigenen Erfahrungen ist in beiden Fällen eine vollkommene Extraktion von $GaCl_3$ möglich, wenn man dafür sorgt, daß die Salzsäurekonzentration in der Lösung wie im Äther 5,5—6,5 n ist. Der Methode von SCHERRER ist der Vorzug zu geben, weil man danach mit weniger Äther auskommt, was bei der praktischen Durchführung angenehmer ist.

Arbeitsvorschrift.

Voraussetzung für das Gelingen der Ga-Bestimmung nach der vorliegenden Arbeitsvorschrift ist, daß man die Zusammensetzung der zu analysierenden Legierung hinsichtlich der Art ihrer Bestandteile kennt, sowie wenigstens größenordnungsmäßige Angaben über die Menge der Hauptbestandteile machen kann, was am besten durch eine vorhergehende spektralanalytische Untersuchung geschieht.

25 g der Legierung werden in Form feiner Späne in der berechneten Menge 6 n Salzsäure gelöst. Das Volumen soll möglichst klein gehalten werden. Da die Auflösung meistens sehr stürmisch vor sich geht, ist es vorteilhaft, in die Säure, die sich in einem großen ERLENMEYER-Kolben befindet, in kleinen Anteilen die Metallspäne einzutragen. Nach der letzten Eintragung fügt man noch 50 ml konzentrierte Salzsäure hinzu, erwärmt zur vollständigen Lösung 1 Std am Wasserbad und leitet dabei einen Stickstoffstrom über die Lösung, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern.

Die erhaltene Lösung läßt sich wegen des hohen Gehaltes an $AlCl_3$ schlecht filtrieren, sie wird am besten rasch zentrifugiert und der Rückstand mit 0,1 n Salzsäure einmal gewaschen. Die Lösung und die Waschflüssigkeit werden nun in einen 500 ml-Meßkolben gebracht und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. In der Lösung befindet sich das gesamte Gallium. Für die nachfolgender Ätherextraktion muß man den Gehalt an freier Salzsäure kennen, um den Säuregehalt genau auf 6 n einstellen zu können. Man entnimmt daher dem Meßkolben mit einer Pipette 5 ml der Lösung und bestimmt darin nach KÜCHLER bzw. CRAIG[4] die freie Säure. Die Lösung wird in ein

Becherglas pipettiert und mit einer Lösung von 5 g Natriumfluorid, 1 g Kaliumoxalat und 20 g Natriumchlorid in 200 ml Wasser versetzt. Man rührt gut um, wobei eine milchige, weiße Fällung entsteht. Nun fügt man 2 ml einer 1%igen wäßrig-alkoholischen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit n Natronlauge bis zum Bestehenbleiben der Rotfärbung. Der Endpunkt ist besonders gut zu erkennen, wenn man zunächst den Niederschlag absitzen läßt, was leicht vor sich geht.

Nun entnimmt man dem 500 ml-Kolben mittels einer Pipette 200 ml der auf Gallium zu analysierenden Lösung und fügt soviel konzentrierte Salzsäure hinzu, daß deren Gehalt einer 5,5—6,5 n Säure entspricht. Das Volumen der Lösung soll jetzt höchstens 400—450 ml betragen. Man schüttelt die Lösung im Scheidetrichter einmal mit 200, dann zweimal mit je 50 ml Äther, der vorher mit der gleichen Menge 6,5 n Salzsäure geschüttelt worden war. Die Ätherfraktionen werden sorgfältig abgetrennt und in einem Rundkolben gesammelt; nach Zusatz von 100 ml Wasser wird der Äther am Wasserbad abdestilliert.

Der Rückstand der Ätherfraktion enthält nun alles Gallium, ferner die mit Äther extrahierbaren Elemente, also Spuren von Al, Zn, Cu und Fe. Man versetzt mit einigen Tropfen Perhydrol und verdampft am Wasserbad zur Trockne. Man raucht zur Zerstörung der Chloride mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure am Luftbad ab, nimmt mit 100 ml 2 n Schwefelsäure auf und entfernt die letzten Reste Cu durch Elektrolyse. Dann kühlt man auf 0° C ab und fällt mit frischer 5%iger Kupferronlösung unter fortwährendem Rühren. Der braunrote Niederschlag wird sofort unter schwachem Saugen durch ein gehärtetes Filter filtriert und mit dem ersten Filtrat gewaschen. Er enthält nun praktisch alles Ga, sowie wechselnde Mengen Fe. Der Niederschlag wird in einem Porzellantiegel vorsichtig verascht und geglüht. Man erhält so ein Gemisch von Ga_2O_3 und Fe_2O_3, aus welchem Gallium als Gallat nach Rienäcker[5] durch Aufschluß mit Natriumhydroxyd im Silbertiegel abgetrennt wird. Man verwendet ungefähr 8 g NaOH, löst die Schmelze in 100 ml Wasser und filtriert das ungelöste Fe_2O_3 durch ein laugenfestes Filter ab. Man wäscht mit 0,5 n Natronlauge. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und in der Lösung wird Gallium nach Geilmann und Wrigge[6] mit 8-Oxychinolin gefällt. Zu diesem Zwecke wird die Lösung mit einigen Tropfen Bromthymolblaulösung und dann mit einem geringen Überschuß des Reagenses versetzt (das Reagens ist eine 3%ige Oxychinolinlösung in Ammoniumacetatlösung, wie sie durch Auflösen des Oxychinolins in Eisessig und Neutralisieren mit Ammoniak erhalten wird). Man erwärmt auf 70° C und setzt vorsichtig 2 n Salzsäure hinzu, bis die Farbe von blaugrün auf reingelb umschlägt. Nach 1stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad läßt man erkalten und filtriert in einen gewogenen Porzellanfiltertiegel. Man wäscht erst mit 20 ml heißem Wasser und dann mit kaltem, bis dieses farblos abläuft, und trocknet das Galliumoxychinolat bis zur Gewichtskonstanz bei 120° C.

Prüfung der Analysenvorschrift.

Die vorliegende Analysenvorschrift wurde besonders für Legierungen ausgearbeitet, die neben Al hauptsächlich Cu, Fe und wenig Si, Zn und Ti enthalten. Durch Zusammengießen von Lösungen von $AlCl_3$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ und $GaCl_3$ bekannten Gehaltes wurden Testlösungen bereitet, welche die genannten Metalle in einer Konzentration enthielten, wie man sie durch Auflösen von Proben einer Legierung bekommt, die ungefähr folgender Zusammensetzung entspricht: 59% Al, 33% Cu, 5% Fe, 3% Zn und 0,1—0,3% Ga. Diese Testlösungen wurden nach der angegebenen Methode analysiert, die Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Angewendete Menge Ga in mg	Gefundene Menge Ga in mg	Differenz in mg
1	107,3	103,1	—4,2
2	107,3	108,2	+0,9
3	107,3	106,9	—0,4
4	321,9	316,1	—5,8
5	321,9	318,5	—3,4
6	321,9	323,2	+1,3

Literatur.

[1] Swift, E. H.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2375 (1924); vgl. diese Z. **66**, 466 (1925). — [2] Fischer, W., und W. Seidel: Z. anorg. allg. Chem. **247**, 333 (1941). — [3] Scherrer, J. A.: J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 585 (1935). — [4] Küchler, K.: Chemiker-Ztg. **54**, 582 (1930); vgl. diese Z. **86**, 320 (1931). — Craig, Th. J. J.: J. Soc. chem. Ind. **30**, 184 (1911); vgl. diese Z. **52**, 117 (1913). — [5] Rienäcker, G.: Handb. d. anal. Chemie, 3. Teil, Bd. **3**, S. 567. — [6] Geilmann, W., und F. W. Wrigge: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 135 (1932); vgl. diese Z. **98**, 431 (1934).

Dr. E. Gastinger, 3, Rue Tardieu, Paris 18e.

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie
an der Technischen Hochschule Wien.

Die Anwendung des Entwicklungsverfahrens zur Schwefelbestimmung in Chrommetall und Ferrochromsorten.

Von
O. Horak.

(Eingegangen am 11. September 1953.)

Die Bestimmung des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren[1, 2, 3] ergibt, auf Ferrochrom und Chrommetall angewandt, meist bedeutende Minderbefunde. C. Holthaus[4, 5], welcher die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zur Schwefelbestimmung in Ringversuchen, an denen bis 8 verschiedene Laboratorien beteiligt waren, bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf Ferrochrom und Chrommetall prüfte, fand, daß das Verbrennungsverfahren bei hochgekohlten Ferrochromsorten Werte ergab, die zwar streuen, jedoch noch als brauchbar zu bezeichnen sind. Bei niedergekohltem Ferrochrom überschritt dagegen die Streuung die als erlaubt angesehenen Abweichungen von ± 0,003% S weitgehend. Der höchste Wert lag um mehr als 50 Relativprozente höher als der unterste. Auf Chrommetall angewendet erwies sich das Verbrennungsverfahren ebenfalls als unbrauchbar, da nur Spuren des vorhandenen Schwefelinhaltes erfaßt werden konnten. Diese Mißerfolge sind nach Holthaus

darauf zurückzuführen, daß die aus ofentechnisch und werkstofflich bedingten Gründen kaum zu überschreitende Temperatur von 1450° C für die vollständige Verbrennung nicht hinreicht. Zuschläge zum Verbrennungsgut erwiesen sich als ziemlich wirkungslos. Trotzdem also das Verbrennungsverfahren nicht vollauf befriedigt, wird es wegen seiner raschen Durchführbarkeit in vielen Laboratorien der stahlerzeugenden Industrie angewendet.

Das Entwicklungsverfahren nach Schulte[6] zeigt in allen genannten Fällen Minderbefunde von mindestens 50 Relativprozenten, obwohl niedergekohltes Ferrochrom und Chrommetall in konzentrierter Salzsäure weitgehend löslich sind.

Der Aufschluß der Probe mit Natriumperoxyd-Sodagemisch[5] führt zu etwas streuenden, aber sonst durchaus brauchbaren Ergebnissen. Das Äther-Salzsäureverfahren nach C. Krug[7], insbesondere die modifizierte Form[5], kommt zwar nur für niedriggekohltes Ferrochrom und Chrommetall in Betracht, ergibt aber hierbei sehr brauchbare Resultate. Beide zuletzt erwähnten Verfahren beanspruchen einen großen Zeitaufwand (etwa 2 Arbeitstage), so daß sie für Betriebsuntersuchungen überhaupt nicht und für Kontrollanalysen nur selten angewendet werden.

Aus den erwähnten Tatsachen ist zu ersehen, daß Bedarf an einer Methode besteht, welche es gestattet, den Gesamtschwefelgehalt in Ferrochrom und Chrommetall in verhältnismäßig kurzer Zeit zu ermitteln.

Wie Verf. bereits früher[8] zeigen konnte, ermöglicht eine Modifikation des Entwicklungsverfahrens aus zementitreichen Roheisensorten den sonst teils im Rückstand verbleibenden, teils als Dimethylsulfid entweichenden Schwefel quantitativ als Schwefelwasserstoff zu entbinden. Es war naheliegend, die Brauchbarkeit dieses mit heißer Phosphorsäure an Stelle von Salzsäure arbeitenden Verfahrens bei der Untersuchung von Ferrochrom und Chrommetall zu prüfen, umsomehr als bekannt ist, daß Phosphorsäure ein gutes Lösungsmittel für Chromlegierungen darstellt. Für die neuen Versuche wurde das Verfahren in der früher entwickelten und bewährten Ausführungsform angewendet.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse des Verbrennungsverfahrens und des mit Phosphorsäure arbeitenden Entwicklungsverfahrens einander gegenübergestellt. Als Leitmethode für die Schwefelbestimmung wurde je nach Anwendbarkeit das peroxydische Aufschlußverfahren oder das modifizierte Ätherverfahren benutzt. Wo nach der Schulte-Methode erzielte Werte greifbar waren, sind diese mit angeführt worden.

Es ist auffallend, daß bei Anwendung des Schulte-Verfahrens auf gekohlte Ferrochromsorten keine Dimethylsulfidbildung zu beobachten ist. Offenbar werden unter den in der Schulte-Apparatur obwaltenden Bedingungen die vorhandenen Chromcarbide entweder nicht angegriffen oder sie sind schwefelfrei, so daß die Voraussetzungen zur Entstehung von

Tabelle 1.

Bezeichnung und Zusammensetzung der Probe	Leitverfahren *)	Schwefelwerte in Prozenten S: Entwicklungsverfahren (H_3PO_4)		Verbrennungsverfahren	Entwicklungsverfahren (HCl) „SCHULTE-Verfahren"	
		H_2S-Schwefel	$(CH_3)_2S$-Schwefel		H_2S-Schwefel	$(CH_3)_2S$-Schwefel
Ferrochr., niedriggek., C: 0,13%, Cr: 65,4%, Si: 1,4%, Mn: 0,06%, Ni: 0,30%	(b) 0,015	0,015	0	0,010	0,008	0
Ferrochr., hochgekohlt, C: 6,3%, Cr: 63,0%	(a) 0,042	0,040	0	0,039	0,019	0
Ferrochr., niedriggek., C: 0,03%, Cr: 65,0%	(b) 0,012	0,014	0	0,009	—	—
Ferrochr., hochgekohlt, C: 8,8%, Si: 0,13%, Cr: 78,5%	(a) 0,032	0,032	0	0,020	0,015	0
Ferrochr., niedriggek., C: 0,23%, Cr: 68,4%	(b) 0,045	0,041	0	0,031	—	—
Ferrochr., niedriggek., Cr: 65,20%	(b) 0,154	0,150	0	0,102	—	—
Ferrochr., niedriggek., C: 0,10%, Cr: 60,45%	(b) 0,052	0,054	0	0,040	—	—
Ferrochr., hochgekohlt, C: 5,40%, Si: 0,80%, Ni: 0,23%, Mn: 0,12%, Cr: 54,03%	(a) 0,038	0,039	0	0,036	—	—
Ferrochr., hochgekohlt, C: 8,96%, Cr: 56,69%, Si: 1,45%, Mn: 0,36%, Ni: 0,40%	(a) 0,043	0,041	0	0,039	0,023	0
Chrommetall, Cr: 98,7%, Si: 0,30%, Fe + Al: 0,80%	(b) 0,018	0,017	0	0,013	0,008	0
Chrommetall, Cr: 99,1%, Si: 0,40%, Fe + Al: 0,25%, C: 0,12%	(b) 0,027	0,029	0	0,021	—	—
Chrommetall, Cr: 98,65%, Si: 0,42%, Fe + Al: 0,70%, C: 0,08%	(b) 0,015	0,012	0	0,005	0,006	0

* Die mit (a) bezeichneten Werte sind nach dem Aufschlußverfahren, die mit (b) bezeichneten Werte nach dem Ätherverfahren ermittelt worden.

Dimethylsulfid nicht gegeben sind. Bei dem mit Phosphorsäure arbeitenden Entwicklungsverfahren war nach früheren Erfahrungen von vornherein kein Dimethylsulfid in den entbundenen Gasen zu erwarten. In der heißen phosphorsauren Lösung dürfte etwa zunächst gebildetes Dimethylsulfid durch den gleichzeitig entstehenden Wasserstoff zu Methan und Schwefelwasserstoff reduziert werden.

Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die nach dem Phosphorsäureverfahren erhaltenen Werte recht gut mit den Ergebnissen des Leitverfahrens übereinstimmen. Das Verbrennungsverfahren gibt dagegen nur bei hochgekohltem Ferrochrom befriedigende Resultate. Bei dem Schulte-Verfahren sind die Zahlen stets um 40—60% zu tief. Dies bestätigt die Feststellungen von C. Holthaus. Die Schwefelwerte sind beim Phosphorsäureverfahren ebenso wie beim Leitverfahren innerhalb des engen Bereiches von $\pm$ 0,002% reproduzierbar, was als sehr befriedigend bezeichnet werden muß.

Es lag nahe, das Phosphorsäureverfahren auch auf seine Anwendbarkeit auf Chrom- und die rostfreien Chrom-Nickelstähle zu prüfen. Das Verbrennungsverfahren ergibt hierfür sehr gute Schwefelwerte, so daß an sich kein Anlaß besteht, nach einem Ersatz zu suchen. Wenn man jedoch vom Verbrennungsverfahren unabhängige Kontrollwerte für den Schwefelgehalt benötigt, erhält man diese wesentlich rascher mit Hilfe des mit Phosphorsäure arbeitenden Entwicklungsverfahrens, als wenn man die bisher bekannten Vergleichsverfahren benutzt. Die Prüfung der Methode wurde an verschieden hoch legierten Stählen durchgeführt. Bei den Stahlproben handelt es sich teils um solche aus der sehr umfangreichen Probensammlung des Institutes, teils um eigens zu vorliegendem Zweck erschmolzene Stahlproben. Die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Phosphorsäuremethode auch für Chrom- und Chrom-Nickelstähle, bei welchen das Schulte-Verfahren versagt, sehr verwendbare Schwefelwerte liefert. Der mittlere Fehler beträgt auch hier nur $\pm$ 0,002%.

Versuche, das Phosphorsäureverfahren auf Wolfram- und Molybdänstähle anzuwenden, ergaben unbrauchbare Minderwerte. In diesen Fällen versagt aber bekanntlich auch die übliche Schulte-Methode. Da mit Ferrowolfram und Ferromolybdän keine besseren Ergebnisse erwartet werden konnten, wurde von diesbezüglichen Versuchen abgesehen. Für Versuche mit Titanstählen stand eine Probe eines 1%igen Titanstahles zur Verfügung. Dieser Einzelversuch reicht jedoch nicht aus, das Verfahren für Titanstähle zu empfehlen. Vanadinstähle und Ferrovanadin wurden nicht untersucht. Nickelstähle mit beispielsweise 20% Ni, welche nach dem Schulte-Verfahren keine brauchbaren Ergebnisse liefern, führten mit Phosphorsäure zu sehr guten Resultaten, deren Fehlerbreite ähnlich den in Tab. 2 gebrachten Werten der Chrom-Nickelstähle liegt.

Tabelle 2.

Bezeichnung und Zusammensetzung der Probe	Schwefelwerte in Prozenten S					
	Leitverfahren Verf. n. C. KRUG	Entwicklungsverfahren (H_3PO_4)		Verbrennungsverfahren	Entwicklungsverfahren (HCl)	
		H_2S-Schwefel	$(CH_3)_2S$-Schwefel		H_2S-Schwefel	$(CH_3)_2S$-Schwefel
Stahl mit etwa 2% Cr, C: 1,04%, Mn: 0,26%, Si: 0,26%, P: 0,010%, Cr: 2,40%	0,031	0,033	0,0019	0,030	0,026	0
Stahl mit etwa 2% Cr, C: 0,83%, Mn: 0,31%, Si: 0,30%, P: 0,019%, Cr: 1,81%	0,012	0,012	0	0,012	0,008	0,0002
Stahl mit etwa 10% Cr, C: 0,63%, Si: 0,30%, Mn: 0,82%, P: 0,015%, Cr: 10,25%	0,024	0,023	0,0006	0,022	0,017	0
Stahl mit etwa 14% Cr, C: 0,080%, Si: 0,44%, Mn: 0,45%, P: 0,013%, Cr: 14,23%	0,012	0,010	0	0,010	0,007	—
Stahl mit etwa 20% Cr, C: 0,42%, Si: 0,27%, Mn: 0,36%, P: 0,018%, Cr: 19,06%	0,018	0,019	0	0,016	0,012	0
Stahl mit etwa 24% Cr, C: 0,18%, Mn: 1,0%, Si: 0,64%, Cr: 24,39%	0,025	0,021	0	0,023	0,013	0
18/8 Chrom-Nickelstahl, C: 0,14%, Si: 0,45%, Mn: 0,46%, P: 0,026%, Cr: 17,64%, Ni: 7,30%	0,156	0,150	0	0,154	0,102	0
18/8 Chrom-Nickelstahl, C: 0,08%, Si: 0,30%, Mn: 0,41%, Cr: 17,85%, Ni: 8,10%	0,039	0,037	0	0,038	0,022	0
18/8 Chrom-Nickelstahl, C: 0,12%, Si: 0,37%, Mn: 0,32%, Cr: 17,47%, Ni: 7,85%	0,022	0,022	0	0,024	0,014	0

Versuchsdurchführung und Arbeitsvorschrift.

Einzelne Ferrochromsorten, besonders die niedriggekohlten, lassen sich sehr schwer zerkleinern. Für die Anwendung des Entwicklungsverfahrens mit Phosphorsäure genügt es jedoch, die wenn nötig auf —70° C in Trockeneis-Alkohol gekühlten Stücke im Diamantmörser soweit zu zerkleinern, daß alles durch ein 3 mm-

Sieb geht. Man wägt dann 10 g ein und bringt sie in den aus Quarz bestehenden Rundkolben des früher beschriebenen Destillationsapparates[8]. Das gute Fetten der Schliffverbindung des Kolbens mit dem gläsernen Hahntrichter ist äußerst wichtig, da beim Anwärmen der Apparatur der gläserne Hahntrichterschliff den Quarzschliff andernfalls infolge der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten sprengt. Im Falle des guten Schmierens gleiten hingegen Schliff und Gegenschliff infolge der nun bestehenden sehr geringen Haftreibung beim Erwärmen auseinander und verhindern damit das Entstehen von Spannungen. Die früher beschriebene Glühvorrichtung, welche der ersten Vorlage nachgeschaltet ist und den Zweck verfolgt, das Dimethylsulfid der Abgase in Schwefelwasserstoff zu zerlegen, erübrigt sich, da in allen bisher untersuchten Proben (man vergleiche die in Tab. 2 gebrachten Ergebnisse) praktisch kein Dimethylsulfid festgestellt wurde. Die zur Zersetzung dienende 60%ige Phosphorsäure muß sorgfältig gereinigt werden. Selbst die reinste im Handel befindliche Phosphorsäure enthält nämlich noch sehr beträchtliche Mengen Schwefelverbindungen. Zur Reinigung wird die konzentrierte Säure auf $D = 1{,}43$ verdünnt und mit einigen ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt, um nach Möglichkeit alle vorhandenen niederen Oxydationsstufen des Schwefels in Schwefelsäure überzuführen. Nach kurzem Aufkochen wird der Wasserstoffperoxydüberschuß durch Alkoholzusatz zerstört und die Schwefelsäure durch Zugabe eines geringen Überschusses an Bariumhydroxyd ausgefällt. Bariumchlorid an dessen Stelle zu verwenden, ist unstatthaft. Nach mehrtägigem Absitzenlassen des Bariumsulfatniederschlages auf dem Wasserbad (er setzt sich in der viscosen Phosphorsäure nur ziemlich langsam ab) wird die klare Säure durch ein Blaubandfilter gegossen und ist nun zur Verwendung bereit. Diese so gereinigte Säure enthält noch immer solche Mengen nicht fällbarer Schwefelverbindungen, daß deren Gehalt einen wesentlichen Mehrbefund an Schwefel in der Probe ergeben würde. Es ist daher notwendig, einen Blindversuch mit schwefelfreiem Eisen (der Verf. benutzte hierfür ein Elektrolyteisen der Metallwerke Plansee G.m.b.H., Reutte, Tirol) durchzuführen. Natürlich ist es auch möglich, diesen Blindversuch mit einem Eisen von genau bekanntem Schwefelgehalt durchzuführen und eine entsprechende Korrektur anzubringen.

Nun wird der Quarzkolben unter ständigem Durchleiten eines Kohlendioxyd-Stromes von 2—3 Blasen je Sekunde mittels Ölbades innerhalb von $2\frac{1}{2}$ Std auf 320—330° C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Über 110° C muß das Erhitzen langsam und vorsichtig geschehen, da manche Chromlegierungen zum Schäumen neigen. Die Schwefelwasserstoffentbindung tritt bei Ferrochrom häufig erst bei 200—240° C ein. Die Temperatur von 320—330° C soll $\frac{1}{2}$ Std aufrechterhalten werden. Anschließend wird die Schwefelbestimmung in der Vorlage, wie früher angegeben, jodometrisch durchgeführt. Wegen Konstanz des Titers ist die Verwendung einer 0,02 n Jodid-Jodatlösung an Stelle der 0,02 n Jodlösung vorteilhaft. Auch empfiehlt es sich, um eine Einwirkung von eventuell gelöstem Phosphorwasserstoff auf die Jodlösung zu vermeiden, den Cadmiumsulfidniederschlag zunächst durch ein kleines Weißbandfilter zu gießen. Man wäscht das Filter hierauf mit etwas Cadmiumacetatlösung, bringt sodann Filter samt Niederschlag in die Vorlage zurück, fügt 60 ml Cadmiumacetatlösung zu und versetzt je nach Schwefelgehalt mit 25 bis 50 ml Jodlösung. Nach dem Ansäuern mit 30 ml konzentrierter Salzsäure wird sodann der Jodüberschuß zurücktitriert.

Der Zeitbedarf für eine vollständige Bestimmung beträgt etwa 3 Std.

Der im Entwicklungskolben verbleibende Rückstand ist bei Untersuchung von Chromlegierungen jeder Art sehr leicht auswaschbar. Bei unlegierten Stählen (Blindwerte der Phosphorsäure) läßt man den Rückstand im Kolben über Nacht mit konzentrierter Salzsäure bedeckt stehen. Dann noch festhaftende Rückstandreste

sind durch Erhitzen und darauffolgendes Abschrecken mit kalter konzentrierter Salzsäure leicht zu entfernen.

Herrn Prof. Dr. H. Hohn sei für die Förderung und das stets gezeigte Interesse an diesen Untersuchungen bestens gedankt.

Zusammenfassung.

Die bisher zur Schwefelbestimmung in Ferrochrom und Chrommetall zur Verfügung stehenden Analysenmethoden ergeben zum Teil erhebliche Minderbefunde, zum Teil haftet ihnen der Nachteil beträchtlichen Zeitaufwandes an. Es wird gezeigt, daß das vom Verf. vorgeschlagene mit heißer Phosphorsäure operierende Entwicklungsverfahren sehr gut brauchbare Werte bei einem Zeitbedarf von etwa 3 Std ergibt. Das Verfahren ist auf Chrom- und Chrom-Nickelstähle vom Typ 18/8 ebenfalls anwendbar.

Literatur.

[1] Holthaus, C.: Stahl u. Eisen **44**, 1524 (1924). — [2] Swoboda, K.: Diese Z. **77**, 269 (1929). — [3] Holthaus, C.: Arch. Eisenhüttenwes. **5**, 95 (1931); vgl. diese Z. **95**, 80 (1933). — [4] Holthaus, C.: Arch. Eisenhüttenwes. **10**, 511 (1936/37). — [5] Holthaus, C.: Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 349 (1934/35); vgl. diese Z. **110**, 434 (1937). — [6] Schulte, W.: Stahl u. Eisen **16**, 865 (1896); vgl. diese Z. **43**, 250 (1904). — [7] Krug, C.: Stahl u. Eisen **26**, 985 (1906). — [8] Horak, O.: Diese Z. **137**, 245 (1952/53).

Dipl.-Ing. Dr. techn. O. Horak, Wien VI., Getreidemarkt 9.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Chlorid in Halogenidgemischen.

Von

C. Mahr und **H. Otterbein.**

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 4. September 1953.)

Bei der Bestimmung von Chlorid in Gegenwart anderer Halogenide bereitet die Trennung des Chlor-Ions vom Brom-Ion die meisten Schwierigkeiten, weil die beiden Ionen außerordentlich ähnliche analytische Eigenschaften haben und auch die Normalpotentiale der freien Elemente relativ nahe beieinander liegen. Die oft angewandte indirekte Methode erfordert größte Sorgfalt und läßt von vornherein nur in einem beschränkten Bereich der Mengenverhältnisse brauchbare Ergebnisse erwarten. Die am meisten benutzten Verfahren beruhen auf selektiver Oxydation, wobei sich die Oxydation mit Dichromat[1] in schwefelsaurer Lösung als besonders zuverlässig erwiesen hat. Ein Nachteil dieser und ähnlicher Arbeitsweisen sind jedoch der große Zeitbedarf und die Störungsanfälligkeit. Die

potentiometrische Titration von Chlorid-Bromidgemischen ergibt nur unter besonderen Voraussetzungen[2] und bei Anwendung von Korrekturfaktoren[3] befriedigende Ergebnisse. Beim Nacharbeiten der potentiometrischen Chlorid/Bromid-Trennung in Gegenwart verschiedener Metall-Ionen erhielten wir zum Teil ganz andere Ergebnisse, als sie nach den Literaturangaben zu erwarten waren. Auch die neuen Arbeiten von H. Kubli, H. Hepenstrick und W. D. Treadwell[4] lassen erkennen, daß bei einer potentiometrischen Titration von Chlorid neben Bromid höchstens auf empirischem Wege und unter ganz bestimmten Umständen richtige Resultate zu erwarten sind. Die Kombination der selektiven Oxydation der Halogene mit der Substitution organischer Verbindungen, wie sie R. Berg[5] vorschlug, ist ebenfalls nicht ohne Einwendungen geblieben[6], nach unseren Erfahrungen ist vor allem die leichte Hydrolysierbarkeit der Halogenacetone eine wesentliche Fehlerquelle.

Es erschien uns daher lohnend, für die Entfernung des hauptsächlich störenden Broms bei der quantitativen Chloridbestimmung in Halogenidgemischen die Oxydation mittels Cer(IV)-sulfat zu versuchen, nachdem dieses Reagens sich beim qualitativen Nachweis von Chlorid nach C. Mahr und H. Brömer[7] bewährt hatte.

Die Schwierigkeiten, die bei der quantitativen Auswertung dieser Reaktion zu erwarten waren, sind vor allem darin begründet, daß vierwertiges Cer ein wesentlich höheres Oxydationspotential besitzt als Chlor [Normalpotentiale: $Ce(NO_3)_4$ in n HNO_3 = 1,61 V, Cl_2 = 1,36 V]. Bei den Vorversuchen zeigte es sich demgemäß, daß beim Kochen einer stark sauren Chlorid/Bromidlösung mit Cer(IV)-Salzen neben dem Brom auch immer schon merkliche Mengen Chlor entwickelt werden. Es mußte also versucht werden, das Oxydationspotential des Oxydationsmittels herabzusetzen. Ein Zusatz von viel Cer(III)-Salz vor Beginn der Oxydation zur salpetersauren Lösung verbesserte das Resultat ganz wesentlich. Die befriedigendsten Ergebnisse wurden jedoch beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung erzielt, weil hierin Sulfatoverbindungen des vierwertigen Cers vorliegen und dadurch das Redoxpotential von Ce^{IV}/Ce^{III}-Mischungen wesentlich erniedrigt wird. In n Schwefelsäure beträgt nach A. H. Kunz[8] das Redoxpotential nur noch 1,46 Volt. Auch dieser Wert liegt noch erheblich über dem Potential des Chlors, und es ist nur der sehr langsame Ablauf der nichtkatalysierten Reaktion $Ce^{4+} + Cl^- = Ce^{3+} + {}^1/_2\, Cl_2$, der überhaupt die Abtrennung des Broms auf diesem Wege möglich macht. In stark saurer Lösung in der Siedehitze verläuft auch die Oxydation des Chlor-Ions bereits mit merklicher Geschwindigkeit, während in zu schwach saurer Lösung die völlige Oxydation des Bromids zu lange Zeit beansprucht. Säuregrad und, innerhalb gewisser Grenzen, auch die Dauer des Erhitzens müssen daher bei der Oxydation mit Cer(IV) entsprechend abgestimmt sein. Außerdem mußte für die quantitative Anwendung

ermittelt werden, ob andere Metall-Ionen oder sonstige Lösungsgenossen die Geschwindigkeit der Chlorentwicklung durch Cer(IV)-sulfat steigern, wie es bereits von den Silber-Ionen her bekannt ist[9].

Als weitere Schwierigkeit ist bei allen Trennungen von Chlorid und Bromid durch Oxydation zu beachten, daß in dem Maße, wie die Lösung an Bromid verarmt, sich das Brompotential dem des Chlors nähern muß. Man kann jedoch abschätzen, daß trotz des nur 0,29 Volt betragenden Unterschiedes der beiden Normalpotentiale es möglich sein muß, das Brom bis auf einen ganz unbedeutenden Rest von etwa 0,1% des Chlorwertes zu vertreiben, ehe merkliche Chlormengen mit flüchtig gehen[10]. Aus den erörterten Gründen empfiehlt es sich, nicht darauf hinzuarbeiten, daß das Bromid unter allen Umständen vor der Chloridbestimmung „quantitativ" entfernt ist, sondern mittels der unten beschriebenen Arbeitsweise darauf abzuzielen, das Brom mit Sicherheit wenigstens so weit zu entfernen, daß ein gegebenenfalls noch verbleibender geringer Bromrest die anschließende potentiometrische Bestimmung des Chlorids nicht mehr stören kann. Da hierzu nach dem oben Gesagten die Einhaltung einer unteren und oberen Grenze der Säurekonzentration nötig ist und es nützlich ist, auch etwaige Überhitzungen, Siedeverzüge usw. zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die Vertreibung der durch Oxydation in Freiheit gesetzten Halogene im Wasserdampfstrom in dem in Abb. 1 (S. 264) wiedergegebenen Apparat vorzunehmen. Unter diesen Umständen ist nach fünf Minuten Destillationsdauer mit Sicherheit das Brom zumindest weitgehend, fast immer völlig vertrieben bzw. alles Rhodanid oxydiert, wobei eine Verlängerung der Destillation um wenige Minuten ohne Einfluß ist.

Außer zur Abtrennung des Bromids kann die Oxydation mit Cer(IV)-sulfat auch zur Entfernung des Rhodanids und des Sulfids benutzt werden. Jodid und Cyanid werden vor der Oxydation mit Cer(IV) auf andere Weise vertrieben, da sie Störungen verursachen können. Das Verfahren ist auch neben vielen anderen Ionen anwendbar, es ist einfach, in etwa 10—12 min (beim Vorliegen von J^- und CN^- in rund 20 min) durchführbar und gegen kleine Abweichungen in der Arbeitsweise unempfindlich.

Anwendungsbereich. Bisher wurden Bestimmungen von 1—25 mg Cl bis zum 50fachem Überschuß an Brom-Ion durchgeführt. Außerdem lieferten folgende Trennungen, ebenfalls neben großen Überschüssen der Fremdhalogene, gute Resultate: Cl^-/J^-; Cl^-/SCN^-; Cl^-/CN^-; $Cl^-/Br^- + J^-$; $Cl^-/Br^- + CN^-$; $Cl^-/J^- + CN^-$; $Cl^- + Br^- + J^- + CN^-$.

Die Anionen Nitrat, Sulfat und Fluorid beeinträchtigen die Chloridbestimmung nicht. Von den Kationen sind selbst bei erheblichem Überschuß ohne störenden Einfluß Na, K, NH_4, Ca, Mg, Al, Zn, Ni, Cd, Cu und, wenn kein Cyanid vorhanden ist, auch Fe und Co.

Grenzen der Anwendbarkeit. Es dürfen nicht vorhanden sein: Ba und Pb (störende Sulfatfällung, die Cl^- mitreißt), Mn und Ag (sie katalysieren die

Entwicklung von freiem Chlor), Hg (bindet Halogen zu wenig dissoziierenden Verbindungen, die nicht vollständig oxydiert werden), Cr (wird zum Chromat oxydiert, dabei treten häufig Fehler auf), schließlich Bi in größerer Menge (es kann BiOCl ausfallen, das insbesondere bei der Titration stört). Co und Fe stören, wenn gleichzeitig CN^- anwesend ist, beim Kobalt ist die Störung offenbar auf Bildung halogenhaltiger Komplexe zurückzuführen. Von den untersuchten Anionen stören Phosphat, Acetat, Cyanoferrate, Bromat und Jodat sowie Chlorat, dieses jedoch nur in

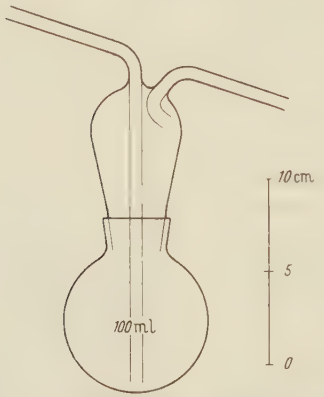

Abb. 1. Destillationsapparat zur Chlorbestimmung.

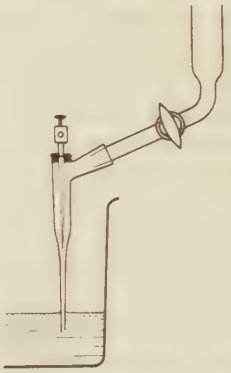

Abb. 2. Bezugselektrode für die potentiometrische Chloridtitration

Gegenwart von reduzierenden Substanzen, wobei z. B. auch auf Nitritgehalt der verwendeten Salpetersäure zu achten ist. Rhodanid stört in Kombination mit Bromid und Jodid, es treten in diesem Fall Chlorverluste auf.

Verwendete Apparaturen. Zum Verkochen der freien Halogene verwendeten wir einen kleinen Destillationsapparat (Abb. 1). Der aufgeschliffene Tropfenfänger gestattet die Anwendung eines lebhaften Wasserdampfstromes, ohne daß Verluste durch Verspritzen zu befürchten sind. Ist es notwendig, verdünnte Lösungen der Halogenide auf das bei der Analyse zweckmäßige Volumen einzudampfen, so engt man die *neutrale* oder schwach alkalische Lösung ein, am besten bereits in diesem Destillationsapparat unter Durchsaugen von Luft bei schwachem Unterdruck.

Für die potentiometrische Titration des zurückbleibenden Chlorids wählten wir eine Anordnung, bei der das Potential der aus Feinsilber bestehenden Indicatorelektrode gegen eine Silberelektrode gemessen wird, die als Draht in die zu einer langen Capillare ausgezogenen Bürettenspitze eingekittet ist. Dadurch, daß diese Elektrode stets mit der frischen Titrierlösung umspült wird, bleibt ihr Potential konstant. Zwecks gelegentlicher Reinigung ist die Elektrodencapillare abnehmbar und mittels Schliff mit der Bürette verbunden (Abb. 2). Nach längerem Stehen der mit Titrierlösung gefüllten Capillare empfiehlt es sich, ihren Inhalt nicht zum Titrieren zu verwenden, sondern das erste ml Silbernitratlösung zu verwerfen.

Zum Rühren verwendeten wir einen Magnetrührer, das Potential wurde in den meisten Fällen mittels Schleifdrahtkompensator *Pehavi* gemessen.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Chlorid neben anderen Halogeniden.

Die annähernd neutrale Lösung, die 1—25 mg Cl^- neben Br^-, SCN^- ClO_3^- und erlaubten Kombinationen (siehe oben) dieser Anionen enthält und deren Volumen bis 15 ml betragen soll, wird in das Destillationskölbchen (Abb. 1) eingefüllt und mit so viel 20%iger Schwefelsäure versetzt, daß sie mindestens 0,6 n daran ist. Überschüsse bis zu mehr als 1,5 n schwefelsauer sind belanglos. Zur angesäuerten Lösung setzt man für je 35 mg anwesendes Bromid etwa 0,2—0,3 g festes, analysenreines Cer(IV)-sulfat zu, während für je 35 mg Rhodanid 0,8—1 g Cer(IV)-sulfat benötigt werden. Durch die Lösung, deren Volumen nun nicht mehr als 25—30 ml betragen sollte, leitet man aus einem mit chlorfreiem Wasser beschickten Dampferzeuger einen kräftigen Wasserdampfstrom. Nach dem Erreichen der Siedetemperatur im Kölbchen soll der Dampf 5 min lang durchgeleitet werden, eine kleine Überschreitung dieser Zeit ist unbedenklich. Um Absinken der Säurekonzentration durch Kondenswasser und damit verzögerte Bromentwicklung zu vermeiden, empfiehlt es sich, den Apparat mit einem Tuch zu umwickeln. Zeigt ein Verschwinden der gelben Farbe während der Destillation völligen Verbrauch des Oxydationsmittels an, so muß erneut Ce(IV)-sulfat nachgegeben werden. Liegen in der Lösung Reduktionsmittel, z. B. Eisen(II)-Salze, vor, so ist die Cer(IV)-Menge entsprechend zu erhöhen, ebenso bei Anwesenheit von Fluorid, welches das Cer komplex bindet.

Nach 5 min unterbricht man die Wasserdampfzufuhr, kühlt die Flüssigkeit ab, fügt 1—2 ml 60%ige Schwefelsäure zu und reduziert den Überschuß an Ce(IV)-Salz durch tropfenweisen Zusatz von 3%igem Wasserstoffperoxyd bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Eine noch verbleibende Trübung stört nicht, wenn es sich nicht um ausgefallenes BiOCl oder dergleichen handelt.

In der in ein Becherglas übergespülten und nunmehr etwa 60—80 ml betragenden Lösung wird das Chlor unmittelbar anschließend potentiometrisch mit 0,05 n oder 0,1 n Silbernitratlösung bestimmt. Hierbei ist bei Beginn der Titration die Silbernitratlösung tropfenweise und unter Beobachtung der Potentialänderung zuzusetzen, um einen eventuell noch vorhandenen Rest an Bromid erkennen zu können. Tritt ein erster Potentialsprung auf, so ist nur die vom ersten bis zum zweiten Sprung verbrauchte Silbernitratmenge für die Berechnung des Chlorids heranzuziehen. Der erste, dem ausgefallenen AgBr entsprechende Potentialsprung tritt wegen Mischkristallbildung und Adsorption nicht genau im Äquivalenzpunkt auf. Deshalb darf die Menge des noch vorhandenen Broms nur einen Bruchteil der Chlormenge ausmachen, damit der Fehler bei der Chlorbestimmung unmerklich wird. Bei ordnungsgemäßer Durchführung des Verfahrens wird dies immer der Fall sein, in den allermeisten Fällen ist überhaupt kein Brom mehr nachzuweisen und die sorgfältige Verfolgung des Potentialganges zu Beginn der Titration ist mehr eine Vorsichtsmaßnahme. Etwa noch vorhandenes Brom macht sich übrigens auch an dem Potential bemerkbar, welches sich beim ersten Eintauchen des oben beschriebenen Elektrodenpaares in die noch untitrierte Lösung einstellt. Nach kurzer Einübung kann man dadurch die Titration vereinfachen.

Sind außer Bromid auch noch Jodid und Cyanid vorhanden, so müssen diese vor der Oxydation mit Cer(IV) entfernt werden. Um das Jod auszutreiben, säuert man die in das Destillationskölbchen eingefüllte Lösung mit 2—3 ml 20%iger Schwefelsäure an, fügt für je 200 mg Jod etwa 1 ml einer 5 f-Natriumnitritlösung zu und leitet 2—4 min Wasserdampf bis zur Jodfreiheit des Destillates hindurch. Auch das Cyanid wird bei dieser Behandlung als Blausäure oder Jodcyan entfernt. Liegt nur Cyanid ohne Jodid vor, so ist es ausreichend, die genügend angesäuerte Lösung kurze Zeit mit Wasserdampf zu behandeln, um alle Blausäure zu vertreiben.

Muß man aus irgendeinem Grunde statt mit Schwefelsäure mit Salpetersäure ansäuern, so darf die Säurekonzentration der zur Oxydation fertigen Lösung nur zwischen 0,35 und 0,8 n liegen. Ferner setzt man vor Zusatz des festen Cer(IV)-sulfates einen Spatel voll Cer(III)-nitrat hinzu. Da in salpetersaurer Lösung die Gefahr von Chlorverlusten bei zu hoher Säurekonzentration oder zu langem Destillieren wesentlich größer ist als in schwefelsaurer Lösung, wird man die zuerst geschilderte Arbeitsweise nach Möglichkeit vorziehen.

Einige Analysendaten sollen den weiten Anwendungsbereich des neuen Verfahrens belegen und die Tatsache aufzeigen, daß Bestimmungen, die zur praktisch völligen Bromfreiheit der Restlösung führen, im Durchschnitt um wenige Zehntel Prozente zu niedrige Chlorwerte ergeben.

Gegeben mg Cl^-	Lösungsgenossen in mg-Ionen	Gefunden mg Cl^-	Abweichung %	Verbrauch ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung für Br^-
1,383	je 14 Br, J, CN	1,397	+ 1	0,01 ml
3,120	je rd. 60 Cu, Ni, Zn, 18 Br	3,158	+ 1,2	—
4,539	20 Br, je 15 J, CN	4,537	— 0,05	—
4,539	5 Br, 20 CN	4,527	— 0,25	—
7,091	15 Br, 30 J, 60 Ni, 65 Zn	7,091	0,0	—
7,091	20 Br, 10 J, 15 CN, 65 Zn	7,024	— 0,9	—
7,091	10 Br, 30 J, 60 Ni, 63 Cu, 65 Zn	7,090	0,0	—
6,985	127 Cu, 35 Br, 35 J, 35 CN	6,978	— 0,1	—
6,985	127 Cu, 35 Br, 35 J, 35 CN	6,998	+ 0,2	0,015 ml
6,985	30 Br	6,965	— 0,3	0,020 ml
6,985	je 35 Br, J, CN	7,006	+ 0,3	—
6,985	je 70 Br, J, CN	7,013	+ 0,5	0,26 ml
13,86	26 Br	13,86	0,0	—
13,86	26 Br	13,84	— 0,2	0,17 ml
17,27	je 17 Br, J, CN	17,17	0,6	0,07 ml
17,27	je 17 Br, J, CN	17,27	0,0	—
20,93	21 Br	20,73	— 1,0	—

Literatur.

[1] Friedheim, C., und R. J. Meyer: Z. anorg. Chem. **1**, 407 (1892); vgl. diese Z. **34**, 753 (1895). — [2] Flood, H., und B. Bruun: Z. anorg. Chem. **229**, 85 (1936); vgl. diese Z. **115**, 30, 145 (1938/39). — [3] Schütza, H.: Angew. Chem. **51**, 55 (1938); vgl. diese Z. **115**, 146 (1938/39). — [4] Kubli, H., H. Hepenstrick und W. D. Treadwell: Helv. chim. Acta **32**, 723 (1949). — [5] Berg, R.: Diese Z. **69**, 342, 369 (1926). — [6] Worobjew, A. Ss.: Ž. analyt. Chim. (russ.) **2**, 187 (1947), durch Chem. Zbl. **1948**, II, 1439. — [7] Mahr, C., und H. (dort irrtümlich W.) Brömer: Diese Z. **135**, 107 (1953). — [8] Kunz, A. H.: J. Amer. chem. Soc. **53**, 98 (1931). — [9] Feigl, F., und E. Fränkel: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 539 (1932); vgl. diese Z. **94**, 337 (1933). — [10] Siehe auch: Hahn, F. L.: Mikrochemie **17** (N. F. **11**), 222 (1935); vgl. diese Z. **108**, 39 (1937).

Prof. Dr. C. Mahr, Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 7.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung, Laucherthal/Hohenzollern.

Zur photometrischen Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim.

Von

WALTER NIELSCH.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. August 1953.)

Die meist angewendeten Verfahren zur Bestimmung kleiner Nickelmengen beruhen auf der Farbmessung der roten Lösung des oxydierten Nickeldimethylglyoximkomplexes. Die Verfahren leiden unter der Schwierigkeit, daß Begleitstoffe, besonders wenn sie in großem Überschuß vorliegen, die Bestimmung stören. Bessere Möglichkeiten ergeben sich auf Grund der Tatsache, daß das (nichtoxydierte) Nickeldimethylglyoxim in einigen organischen Mitteln, z. B. in Chloroform, löslich ist. Man kann die Komplexverbindung somit leicht aus der wäßrigen Phase in die Chloroformphase ausschütteln[1]. Auch von dieser Möglichkeit macht man häufig Gebrauch[2]. Fast durchweg verzichten die Autoren aber auf eine unmittelbare Farbmessung der Chloroformlösung, sondern überführen das Nickel in eine andere Bestimmungsform. Erst nach Abschluß unserer Untersuchung wurden wir auf eine Arbeit von A. J. HALL u. R. S. YOUNG[3] aufmerksam, die die Nickelbestimmung filterphotometrisch in der mit Alkohol verdünnten Chloroformlösung durchführen. Da die Autoren keine genaueren Untersuchungen über die optischen Eigenschaften der Chloroformlösung des Nickeldimethylglyoxims durchgeführt haben, glauben wir, im folgenden über unsere Versuche kurz berichten zu sollen.

B. Versuchsteil.

Verwendete Geräte. Zur Durchführung der filterphotometrischen Messungen diente ELKO II der Firma Zeiss-Opton, ausgerüstet mit Quecksilberbrenner und UV-Kondensor. Die Durchlässigkeitskurven wurden mit einem Spektralphotometer Type M 4 Q der Firma Zeiss-Opton aufgenommen.

Reagenzien. Nickelnitratlösung mit 10 μg Nickel/ml aus Carbonylnickel hergestellt; 10%ige Natriumtartratlösung; 1%ige Dimethylglyoxim-Methylalkohollösung; Chloroform (p. a.); Natriumsulfat entwässert und gepulvert.

Arbeitsweise. Man löste etwa 50 μg Nickel mit Salpetersäure in 10 ml Wasser als Nitrat, überführte die Lösung in einen zylindrischen Schütteltrichter und versetzte mit 2 ml einer 10%igen Natriumtartratlösung, um die geringen Spuren Eisen, die im Carbonylnickel noch vorhanden sind, sicher komplex zu binden. Durch Zutröpfeln von Ammoniak wurde schwach alkalisch gemacht und 1 ml einer 1%igen

Dimethylglyoximlösung in Methylalkohol zugegeben. Es fällt sofort das bekannte rote Nickeldimethylglyoxim aus. Die Lösung wurde 3mal mit genau 5,00 ml Chloroform aus einer Titrierbürette versetzt, jeweils 1 min umgeschüttelt und das Chloroform jeweils in dasselbe 50 ml-Erlenmeyer-Schliffkölbchen abgelassen, in dem sich 2 g Natriumsulfat (entwässert und gepulvert) befanden. Außerdem wurde in gleicher Weise mit den Ausgangschemikalien ohne Zusatz von Nickel eine Blindbestimmung durchgeführt.

Auswahl des geeigneten Filters für die photometrische Messung. Die in Abb. 1 angeführten Durchlässigkeitskurven zeigen, daß das Absorptionsmaximum der gelb gefärbten Lösung des Nickeldimethylglyoxims in Chloroform im Bereich von ungefähr 330—380 mμ liegt. Dementsprechend erweist sich das Filter S 38 in Verbindung mit dem Quecksilberbrenner und einem UV-Kondensor als das bestgeeignete. Es gibt die höchsten Extinktionswerte. Zum Vergleich sind in der folgenden Tab. 2 auch die mit den Filtern Hg 405 und Hg 436 erhaltenen Meßwerte mit angeführt.

Tabelle 1.

	Filter	Meßwert in 10 mm-Küvette* gegen Chloroformblindlösung
ELKO II	S 38	0,170 Ext.
ausgerüstet mit Quecksilberbrenner	Hg 405	0,085 Ext.
und UV-Kondensor	Hg 436	0,044 Ext.

* Es fanden Küvetten der Firma Zeiss-Opton Verwendung, die sich mit einem eingeschliffenen Stopfen so dicht verschließen ließen, daß keine Verdampfungsverluste an Chloroform eintreten konnten.

Zur weiteren Unterrichtung über die Meßbedingungen wurden größenordnungsmäßig ähnliche Lösungen einmal gegen destilliertes Wasser und ein anderes Mal gegen reines Chloroform gemessen (Tab. 2).

Tabelle 2.

Küvettenfüllungen	ELKO II ausgerüstet mit Quecksilberbrenner und UV-Kondensor Filter	
	Hg 405	S 38
Nickeldimethylglyoximchloroformlösung gegen dest. Wasser in 10 mm-Küvette	0,104 Ext.	0,198 Ext.
Nickeldimethylglyoximchloroformlösung gegen reines Chloroform in 10 mm-Küvette	0,098 Ext.	0,190 Ext.
Differenz	0,006	0,008

Aus den vorstehenden orientierenden Messungen ergibt sich, daß man, um die höchste Meßgenauigkeit zu erhalten, mindestens gegen Chloroform oder noch besser gegen eine Chloroformblindlösung messen sollte.

C. Durchlässigkeitskurven für Dimethylglyoxim und Nickeldimethylglyoxim in Chloroform.

Wir nahmen die Durchlässigkeitskurven von 2 Nickeldimethylglyoximchloroformlösungen auf, die mit dem Filter S 38 in den 10 mm-Küvetten Extinktionen von 0,218 und 0,600 zeigten, weiterhin wurde eine Dimethylglyoximlösung in Chloroform, wie diese bei der Analyse benutzt wurde, gegen reines Chloroform vermessen.

Wie man aus Abb. 1 entnimmt, besitzt die Nickeldimethylglyoximchloroformlösung ein gut ausgeprägtes Absorptionsmaximum mit dem Schwerpunkt bei 330—380 mμ. Andererseits liegt die Eigenabsorption des

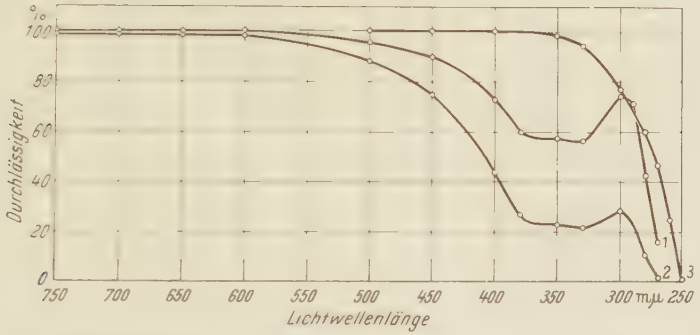

Abb. 1. Durchlässigkeitskurven für Nickeldimethylglyoxim- und Dimethylglyoximlösungen in Chloroform aufgenommen, mit Spektralphotometer M 4 Q der Firma Zeiss-Opton in 10 mm-Küvetten. — Kurve 1*: Nickeldimethylglyoxim in Chloroform. — Kurve 2*: Nickeldimethylglyoxim in Chloroform. — Kurve 3: Dimethylglyoxim in Chloroform (Blindbestimmung) gegen Chloroform.

Dimethylglyoxims in Chloroform in einem anderen Bereich, so daß optische Störungen bei der Messung im Gebiet von 360—380 mμ durch einen Überschuß von Dimethylglyoxim, wie er unter Analysenbedingungen anfällt, nicht auftreten können.

D. Aufstellung der Eichkurve.

Da die bis jetzt beschriebenen Vorversuche ergeben hatten, daß man mit 50 μg Nickel als Nickeldimethylglyoxim, in 3 Anteilen zu 5 ml Chloroform ausgeschüttelt, in Verbindung mit Filter S 38 in der 10 mm-Küvette einen Extinktionswert von 0,190 erhält und die größte Meßgenauigkeit mit dem ELKO II in dem Extinktionsbereich 0,2—0,6 erwartet werden darf, wurden für diesen Bereich die Meßpunkte für eine Eichkurve aufgenommen. Hierzu fanden nur geeichte Volumenmeßgeräte Verwendung und außerdem wurde darauf geachtet, daß die Temperaturabweichung der Lösungen von der Eichtemperatur der Gefäße im möglichst kleinen Rahmen blieb. Ein Thermostat wurde nicht benutzt. Im

* Die zur Messung im Spektralphotometer gekommenen Lösungen ergaben bei Messungen im ELKO II mit Hg-Brenner, UV-Kondensor, Filter S 38 in 10 mm-Küvetten folgende Extinktionswerte: Lösung der Kurve 1: $E = 0{,}218$. Lösung der Kurve 2: $E = 0{,}600$.

übrigen wurde nach der Arbeitsvorschrift (S. 267) verfahren. Die gemessenen Extinktionswerte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Jede Messung wurde doppelt ausgeführt, die Meßwerte von Parallelbestimmungen stimmen, wie ersichtlich, ausgezeichnet überein. Das ELKO II ist also für die vorliegende Bestimmung vorzüglich geeignet.

Tabelle 3.

ELKO II, Hg-Lampe, UV-Kondensor, 10 mm-Küvette

µg Nickel als Nitrat gelöst	ml Nickelsalzlösung	Meßwert als Extinktion		*	**
		Messung I	Messung II		
50	5,00	0,190	0,190	0,0380	3,33
75	7,50	0,285	0,286	0,0381	5,00
100	10,00	0,378	0,379	0,0379	6,67
125	12,50	0,473	0,473	0,0378	8,33
150	15,00	0,568	0,568	0,0378	10,00
175	17,50	0,662	0,661	0,0378	11,67
200	20,00	0,758	0,758	0,0379	13,33

* Errechnete Extinktion je µg Nickel.

** Konzentration des Nickels als Nickeldimethylglyoxim in Chloroform gelöst in µg Nickel/je ml Chloroform.

Die auf Grund der vorstehenden Messungen gezeichnete Eichkurve (Abb. 2) zeigt, daß sämtliche Punkte auf einer Geraden liegen, die durch den Nullpunkt geht. Auf dem angeführten Wege läßt sich also eine exakte photometrische Nickelbestimmung durchführen.

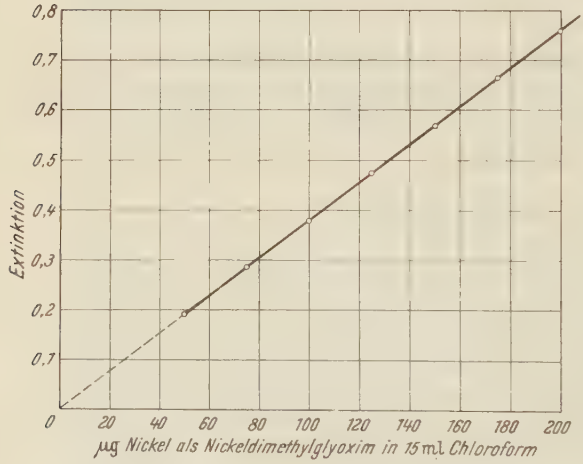

Abb. 2. Eichkurve für die Nickelbestimmung als Nickeldimethylglyoxim in Chloroform mit dem ELKO II mit Hg-Brenner, UV-Kondensor und Filter S 38 in 10 mm-Küvetten gemessen.

E. Technische Anwendung.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß bei entsprechender Wahl der Versuchsbedingungen eine einmalige Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform in wenigen Sekunden durchgeführt werden

kann. Die Extraktion ist sowohl im alkalischen als auch im essigsauren Bereich möglich. Durch die Anwendung geeigneter Tarnmittel kann in den verschiedensten nickelhaltigen Leicht-, Buntmetall-, Eisen- und Stahllegierungen das Legierungselement Nickel auch bei höheren Gehalten sehr schnell und so genau wie beim gewichtsanalytischen Verfahren bestimmt werden. Die hierzu notwendigen Grundlagen und Arbeitsvorschriften werden in Kürze anderweitig bekanntgegeben.

Zusammenfassung.

Es wird bestätigt, daß Nickeldimethylglyoxim mit Chloroform extrahiert werden kann. Das Nickel wurde in Lösungen mit Dimethylglyoxim gefällt, die konstant 10 μg Nickel je ml als Nitrat in Wasser enthielten. Nach Entwässerung des Chloroformextraktes mit Natriumsulfat kann die erhaltene Chloroformlösung des Nickeldimethylglyoxims photometriert werden. Das Absorptionsmaximum der Lösung liegt nach den durchgeführten Messungen bei 330—380 mμ, so daß die Quecksilberlinie 366 mμ für die Extinktionsmessung geeignet ist. Es wird mit Hilfe des ELKO II der Firma Zeiss-Opton unter Benutzung eines Quecksilberbrenners, des Filters S 38 und eines UV-Kondensors in dicht schließenden Spezialküvetten gezeigt, daß für den Konzentrationsbereich 3,33 bis 13,33 μg Nickel (in Form von Nickeldimethylglyoxim) je ml Chloroform das Beersche Gesetz erfüllt ist. Weitere noch nicht beschriebene, aber schon durchgeführte Versuche haben gezeigt, daß durch Anwendung geeigneter Versuchsbedingungen die Extraktion des Nickels als Nickeldimethylglyoxim mit Chloroform in wenigen Sekunden durchführbar ist. Durch die Wahl geeigneter Tarnmittel ist das Verfahren für viele Metallegierungen, auch bei hohen Nickelgehalten, ohne Trennungsverfahren mit hoher Genauigkeit als Schnellanalysenverfahren brauchbar.

Der Verf. dankt herzlich Herrn Hüttendirektor Dr. Gossmann für die Beschaffung der benötigten Meßgeräte und für die Erlaubnis, die erzielten Ergebnisse veröffentlichen zu dürfen. Weiterer Dank gehört Herrn Dipl.-Chem. Gerhard Böltz für die Hilfe bei der Durchführung der beschriebenen Messungen.

Literatur.

[1] Struszynski, M.: Przemysł chem. **19**, 48 (1935); vgl. diese Z. **110**, 123 (1937). — Mohr, W., u. J. Wellm: Angew. Chem. **50**, 841 (1937); vgl. diese Z. **116**, 186 (1939). — [2] Vgl. u. a. Sandell, E. B., u. R. W. Perlich: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 309 (1939). — Alexander, O. R., E. M. Godar u. N. J. Linde: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 206 (1946). — Young, R. S., E. H. Strickland u. A. Leibowitz: Analyst (London) **71**, 470 (1946). — Foulke, D. G.: Monthly Rev. Amer. Electro-Plater's Soc. **32**, 7 (1945); vgl. diese Z. **128**, 358, 359 (1948). — Aubry J., u. G. Laplace: Bull. Soc. chim. France **1951**, 204; vgl. diese Z. **135**, 79 (1952). — Bychovskaja, M. S.: Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1951**, H. 11, 28; vgl. diese Z. **137**, 136 (1952/53). — Čujko, V. T.: Ž. anal. Chim. **6**, 297 (1951); vgl. diese Z. **138**, 140 (1953). — [3] A. J. Hall, u. R. S. Young: Analyst (London) **71**, 479 (1946); vgl. diese Z. **128**, 358 (1948).

Dr. Walter Nielsch, Laucherthal, Hohenzollern.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. *Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Zweiter Teil. Qualitative Nachweisverfahren. Band VII. *Elemente der siebenten Gruppe.* Fluor, Chlor, Brom, Jod, Mangan, Technetium, Rhenium. XIV, 233 Seiten mit 51 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953. Preis geh. DM. 39,60.

Die Nachweisverfahren der Halogene mit einem besonderen Abschnitt über den Nachweis von organisch gebundenem Chlor, Brom und Jod sind von F. Fehér bearbeitet worden. H. Hecht schrieb den Abschnitt Mangan, W. Herr Technetium und A. Schneider Rhenium. Von der Bearbeitung der Nachweisverfahren des Astatiums hat man zunächst abgesehen. Alle Abschnitte sind mit der für das Handbuch charakteristischen Sorgfalt und Vollständigkeit behandelt[1].

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Dritter Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band VIa α. *Elemente der sechsten Hauptgruppe I.* Sauerstoff (einschließlich Ozon und Wasserstoffperoxyd). XIV, 342 Seiten mit 133 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953. Preis geh. DM. 66,—.

Die Bestimmungsmethoden des Sauerstoffs sind von den Bestimmungsverfahren seiner Homologen nach Art und Zahl so verschieden, daß es sich als zweckmäßig erwies, den Band VIa des Handbuches, der die 6. Hauptgruppe der Elemente umfaßt, zu unterteilen. Das Manuskipt des vorliegenden 1. Teils rührt von O. Liebknecht her. Es wurde nach dessen Tode von F. Tödt, S. Kahan (Sauerstoff) und W. Katz (Ozon, Wasserstoffperoxyd) fertiggestellt. Im Sauerstoffabschnitt sind vorwiegend die Bestimmungsmethoden des in Wasser gelösten und des gasförmigen freien Sauerstoffs behandelt. Die Bestimmungsmethoden des gebundenen Sauerstoffs in organischen Verbindungen und in Metallen werden nur im Anhang kurz gestreift, da die ausführliche Beschreibung der zugehörigen Verfahren für den organischen bzw. technischen Teil des Handbuches vorgesehen ist. Von den Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff hat das Wasser im Wasserstoffband[2] Platz gefunden, so daß sich die Besprechung hier auf das Wasserstoffperoxyd beschränkt.

Wie in allen früheren Bänden sind auch hier die einzelnen Verfahren so ausführlich beschrieben, daß ein Nacharbeiten ohne Zurückgreifen auf die Originalliteratur möglich ist. Besonders in den Abschnitten Sauerstoff und Ozon nehmen die physikalischen Bestimmungsverfahren einen breiten Raum ein, wobei auch die automatischen Analysatoren (Sauerstoffschreiber) die notwendige Berücksichtigung finden.

H. Biltz und W. Biltz, *Ausführung quantitativer Analysen.* Bearbeitet und ergänzt von W. Fischer. 6. Aufl. XX. 456 Seiten mit 52 Abbildungen. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1953. Preis geb. DM. 24,—.

Prof. Dr. W. Fischer hat den wesentlichen Inhalt des ausgezeichneten Werkes von H. und W. Biltz mit Recht fast unverändert in die neue Auflage übernommen[3].

[1] Vgl. diese Z. **134**, 432 (1951/52) und frühere Besprechungen.
[2] Vgl. diese Z. **134**, 433 (1951/52).
[3] Besprechung der 3. Auflage vgl. diese Z. **121**, 218 (1941).

Er hat das Werk aber außerdem in sehr willkommener Art durch Aufnahme eines Kapitels über die heute so wichtigen colorimetrischen und photometrischen Verfahren ergänzt. Abweichend von den übrigen Kapiteln des Buches werden hier auch die theoretischen Grundlagen der Verfahren gebracht. Ihre praktische Durchführung wird an gut ausgewählten, möglichst verschiedenartigen Beispielen unter Einbeziehung der Flammenphotometrie gezeigt. Das Werk wird zweifellos auch in der neuen Auflage mit an erster Stelle unter den Leitfäden für das anorganisch-analytische Praktikum stehen. A. Kurtenacker.

C. Mahr: *Anorganisches Grundpraktikum. Für Chemiker und Studierende der Naturwissenschaften.* XV, 332 Seiten mit 53 Abbildungen und 16 Mikroaufnahmen. Verlag Chemie, Weinheim 1952. Preis kart. DM 15.—.

Das vorliegende Buch soll dem Studenten der Naturwissenschaften eine Grundausbildung in anorganisch-analytischer Chemie vermitteln. Der erste Teil des Buches dient dazu, durch eine Reihe von Manipulationen und Versuchen mit dem im Praktikum notwendigen Umgang mit Geräten einschließlich des Wägens vertraut zu machen. Ebenso werden einige Grundgesetzmäßigkeiten an Hand von Übungsbeispielen erörtert.

Der zweite und größte Teil des Buches umfaßt das chemische Grundpraktikum, welches durch die Ausführung von Reagensglasversuchen die umfangreiche Stoffkenntnis vermitteln soll. Die Anordnung der Versuche folgt hierbei der Einteilung des Periodischen Systems. Auch auf einige der sogenannten seltenen Elemente ist dabei Rücksicht genommen. Am Abschluß einer Gruppe ähnlicher Ionen ist auf die Trennungsmöglichkeiten hingewiesen. In den meisten Fällen soll der Student nach Durchführung der Reaktionen den Reaktionsablauf durch Gleichungen selber entwickeln. Dies setzt allerdings eine intensive Anleitung durch den Assistenten zur Vermittlung der theoretischen Kenntnisse voraus. Eingestreut in diese qualitativen Reaktionen sind eine Reihe von quantitativen Experimenten sowie Anweisungen zur Herstellung einiger anorganischer Präparate. Das Verhalten von Komplexverbindungen und die Anwendung von Ionenaustauschern werden besonders berücksichtigt.

Im dritten Teil wird zunächst ein Trennungsgang zur Durchführung von qualitativen Vollanalysen kurz besprochen. Es folgt nun, nachdem die nötigen Vorkenntnisse erworben sind, ein Kapitel über die Wirkungsweise und Anwendung von organischen Reagenzien. Im Anschluß daran werden diese meist selektiven Reaktionen in einem Halbmikrotrennungsgang ausgewertet.

Die kritische und systematische Durcharbeitung aller 500 Versuche versetzt den Studenten in die Lage, qualitative Analysen selbständig durchzuführen. Das Werk kann als sehr wertvolle Bereicherung der Anleitungsbücher für den Anfangsunterricht im chemischen Praktikum bezeichnet werden. Es gibt auch dem fertigen Chemiker eine Fülle von Anregungen. Allerdings ist es nicht immer ganz leicht, wegen der vielen Hinweise und der nicht genügenden Hervorhebung der behandelten Reaktionen, die gerade interessierende Stelle aufzufinden. Vielleicht könnte dies in einer folgenden Auflage verbessert werden. Birgit Fresenius.

C. Duval: *Inorganic thermogravimetric Analysis.* Mit einem Vorwort von P. Chevenard. XV, 531 Seiten mit 152 Abbildungen im Text. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953. Preis gebunden sh. 60,—.

Zum ersten Male liegt hier in Buchform ein völliger Überblick über die thermogravimetrische Analyse anorganischer Verbindungen und die dabei verwendete, verbesserte Thermowaage nach Chevenard vor. Mit letzterer vermag man automatisch auf photographischem oder durch Schreibvorrichtung auf gewöhnlichem Papier eine Kurve aufzuzeichnen, die Gewinn oder Verlust am Gewicht eines Materials als Funktion der Temperatur wiedergibt. Mittels dieser Methode ist man

imstande, bei gravimetrischen Bestimmungen durch einen automatischen Prozeß individuelle Fehler auszuschalten. — Von fast 1000 Niederschlägen sind die Pyrolysekurven aufgenommen worden. Der horizontale Teil der Kurven gibt den Temperaturbereich an, in welchem der Niederschlag konstantes Gewicht besitzt. Der Analytiker erhält dadurch genaue Hinweise über die bei seinen Bestimmungen einzuhaltenden Trocknungs- bzw. Glühtemperaturen. Auch werden solche Fällungen genauer erörtert, die zur „automatischen" Gewichtsanalyse brauchbar sind. Dies ist eine Methode thermolytischer Erfassung, welche Bestimmungen durchzuführen erlaubt, ohne in gewissen Fällen vorher die Komponenten trennen zu müssen. Verf. ist es gelungen, unterstützt von 15 Mitarb. im Verlaufe von rund 4 Jahren praktisch wohl alle Niederschläge zu bearbeiten, die von irgend einem Autor zur quantitativen Bestimmung von Metallen oder Anionen empfohlen wurden, wobei sich die Prüfungen auf den Temperaturbereich zwischen 20 °C und beiläufig 1000 °C erstreckten. Die Literatur des Analytikers wurde durch eine Fülle von neuen Daten bereichert, die statt oft sehr unbestimmter Angaben über die Erhitzungstemperatur exakte Zahlen finden lassen. Beinahe 100 neue Verbindungen wurden aufgefunden. 80 neue Bestimmungsverfahren empfohlen, viele Irrtümer in der Literatur wurden richtiggestellt. Die Behandlung der Fällungen auf der Thermowaage vermag die gravimetrischen Bestimmungen wesentlich abzukürzen. Die jeweils dem beschriebenen Element beigefügten z. T. umfangreichen Literaturnachweise vertiefen das reichhaltige Material, das in dem beachtlichen Werk niedergelegt ist. Mit Recht rühmt in seinem Vorwort Prof. Chevenard die Schnelligkeit und Sicherheit der Methodik, welche sicher für den Analytiker eine Bereicherung seiner Bestimmungsmöglichkeiten umschließt. W. Gottwald.

Spektralanalyse. R. T. O'Connor und D. C. Heinzelman[1] beschreiben die *Anwendung des Linienbreiten-Verfahrens zur Spektrogrammauswertung für die Analyse pflanzlicher Produkte*. Diese Auswertungsmethode besteht darin, daß die Breite der Linie eines Bezugselementes bei der Schwärzung gemessen wird, die gerade mit der Maximalschwärzung der Analysenlinie übereinstimmt. Trägt man nun diese Linienbreiten des Bezugselements gegen die zugehörigen Konzentrationen des Analysenelements, die natürlich an Standardproben bekannter Zusammensetzung gemessen werden, auf, so erhält man Eichkurven zur Auswertung der mit Analysenmaterial + Bezugselement aufgenommenen Spektrogramme. Bei einem Aschengehalt von weniger als 1% (Verfahren A) wird das pflanzliche Material trocken unter Zusatz von Magnesiumnitrat verascht. Bei einem Aschengehalt von mehr als 1% (Verfahren B) wird der Asche Germaniumdioxyd beigefügt. Die Anregung erfolgt mit Gleichstromdauerbogen bei 230 Volt und 25 Amp. Die Spektralaufnahmen werden mit einem Registrierphotometer ausgemessen und die Linienbreiten unmittelbar aus den Registrierstreifen entnommen. Für Verfahren A wird die Fe-Bestimmung u. a. mit dem Linienpaar Fe 3057,45 — Mg 2942,11 und für Verfahren B die Cu-Bestimmung u. a. mit dem Linienpaar Cu 3273,96 — Ge 3269,49 gezeigt. Die Genauigkeit wird von den Verf. für Einzelanalysen zu ± 15 bis ± 20% und für mehrfach wiederholte Analysen zu ± 4 bis ± 8% angegeben; dabei soll die Konzentrationsgrenze erreicht sein bei 1 Teil Element in 10000000 Teilen der Probe.

J. A. Norris und C. E. Pepper[2] berichten über *die quantitative spektrochemische Analyse von Mischungen seltener Erden*. Die Untersuchung dient zur Kontrolle der chemischen Trennverfahren und der fraktionierten Kristallisation bei der Rein-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1667 (1952). South. Region. Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1399 (1952). Oak Ridge Nation. Lab., Y-12 Area, Oak Ridge, Tenn. (USA).

darstellung seltener Erden. Die Substanzen werden in salzsaurer Lösung durch eine *poröse Graphitelektrode* der Funkenstrecke zugeführt und im kondensierten Funken angeregt. Um eine zu starke Erhitzung der Elektroden zu vermeiden, wird ein wassergekühlter Elektrodenhalter verwendet. Besondere Sorgfalt widmen die Verf. der Wahl geeigneter Bezugselemente. Auf Grund energetischer Gesichtspunkte erweist sich Strontium als am besten geeignet. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven, die mit Hilfe synthetisierter Eichsubstanzen aufgestellt werden. Die Genauigkeit wird mit 10% angegeben.

Ein ähnliches Problem wie in der vorstehend referierten Arbeit behandelt R. C. Hughes[1] mit der *Aufbringung pulverisierter Proben auf Graphitelektroden zur spektrochemischen Analyse*. Dies ist besonders wichtig bei Substanzen, die sich schlecht in Lösung überführen lassen und die bei den bisher üblichen Anordnungen leicht durch die Entladung aus der Funkenstrecke weggeblasen werden. Der Verf. versetzt die fein pulverisierten Proben in definierter Menge mit Graphitpulver und vermengt die Substanz mit Glycerin zu einer Paste. Diese wird auf die Stirnfläche der Elektroden gebracht und das Glycerin durch Erwärmen bis unter den Siedepunkt verdampft. In entsprechender Weise können unter Beifügung von SiO_2-Pulver synthetisierte Proben mit bekannten Konzentrationen der Bestandteile hergestellt werden. — Für die Anregung dient ein Wechselstrombogen von 2200 V und einer Stromstärke von 2,5 Amp. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven, in denen die Intensitätsverhältnisse geeigneter Linienpaare der beteiligten Elemente gegen die Konzentration aufgetragen werden. Die Fehlergrenze liegt bei 3—6%.

J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche[2] behandeln *die spektroskopische Bestimmung von Metallen in SiO_2-Al_2O_3-Crackkatalysatoren*. Dies ist wegen der vergiftenden Wirkung der metallischen Verunreinigungen für die Katalysatoren ein wichtiges Problem. Das Analysenmaterial wird in Lösung im kondensierten Funken oder im Abreißbogen untersucht, und zwar werden mit diesen beiden Entladungearten die Elemente Fe, V, Ni, Cu, Pb, Ca, Mg bestimmt. Zur Unterdrückung des Untergrundes findet die Funkenentladung in Heliumatmosphäre und die Bogenentladung in Kohlensaureatmosphare statt. Für die Bestimmung von Natrium verwenden die Verfasser ein modifiziertes *Flammenphotometer*, in welchem Teile der Anordnung von Perkin-Elmer und von Beckman verwendet werden. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Kobalt als Bezugselement in der üblichen Weise. Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Analysenbestandteilen wurden nicht beobachtet, außer bei Magnesium, welches mit steigendem Gehalt die Bleibestimmung in der Weise fälscht, daß alle Werte zum Teil erheblich vergrößert erscheinen.

In einer umfangreichen Untersuchung zur *spektroskopischen Chlorbestimmung in Steinmeteoriten* berichtet E. Salpeter[3] über die Anwendung des Gatterer-Frodlschen Verfahrens der elektrodenlosen Hochfrequenzanregung der Halogene. Hiermit konnte Cl in einigen Steinmeteoriten zunächst qualitativ spektrochemisch nachgewiesen werden. Zur Aufstellung einer Eichkurve wurde nun chemisch eine quantitative Chlorbestimmung durchgeführt. Hierbei diente ein Colorimeter für die nephelometrische Messung. Die Extraktion des Chlors erfolgte im Sodaaufschluß. Für die quantitative spektroskopische Untersuchung diente Brom als Bezugselement, welches zu Eichmischungen mit abgestuften Chlorgehalten in konstanter

[1] Analyt. Chemistry 24, 1406 (1952). Philip Lab., Inc., Irvington-on-Hudson, N. Y. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 24, 1403 (1952). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).

[3] Ric. spettroscop. 2, 1 (1952).

Menge angesetzt wurde. Der Verf. diskutiert dann den zeitlichen Verlauf der Anregungsverhältnisse für Eichmischungen und Meteoritenproben. Bei den Arbeitskurven ergibt sich eine Verlagerung für die Meteorite gegenüber den Eichmischungen, die auf eine Art „*dritten Partner*"-Effekt zurückzuführen sein dürfte. Die spektrochemisch mit einer Genauigkeit von 10% bestimmten Chlorgehalte der Meteorite liegen in der Größenordnung von 0,09%.

Die Emissionsspektra von selbstverbrennenden Heptan-Luftgemischen untersuchen W. J. Levedahl und H. P. Broida[1]. Mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers wird zunächst der zeitliche Verlauf der Gesamtintensität des Leuchtens während der Verbrennung oszillographisch aufgenommen, wobei man deutlich verfolgen kann, wie die Intensität der kühlen Flamme steil ansteigt und wieder abfällt, und dann von der 100mal intensiveren heißen Flamme gefolgt wird. Die heiße Flamme beginnt etwa 2 msec nach dem Einsetzen der kühlen Flamme. Die spektroskopische Untersuchung der Leuchterscheinungen ergab, daß die Spektra im Bereich der kühlen Flamme identisch mit denen der Formaldehyd-Fluorescenz sind. Die heißen Flammenreaktionen zeigen immer Banden von CH und OH, C_2-Banden erscheinen nur in reichen, Kohlenwasserstoffbanden nur in mageren Gemischen. Die Apparatur besteht aus einem Einzelzylinder mit mehreren Fenstern zur Beobachtung der Leuchterscheinungen. — Die Versuche dienen zur Aufklärung des Mechanismus der Verbrennungsvorgänge in Verbrennungsmotoren. J. van Calker.

Polarographie. Zur Verwendung bei Messungen an schwer reduzierbaren Depolarisatoren, d. h. bei stark negativen Polarisierungsspannungen, hat C. H. Hale[2] die in Abb. 1 wiedergegebene *polarographische Zelle* angegeben. Ihre Vorzüge sind: Verwendbarkeit bis —2,8 V (bezogen auf die gesätt. Kalomelelektrode), Bedarf von nur 2 ml Analyselösung, geringer Widerstand bei Füllung mit 0,1 m Lösungen (1200 Ohm). An Stelle der üblichen Kalomelektrode wird eine solche mit 1 m Tetrabutylammoniumchloridlösung verwendet, zu deren Herstellung 12 m Salzsäure mit 1 m Tetrabutylammoniumhydroxydlösung neutralisiert und schwach eingeengt wird. Als Brücke dient trotz Glasfritte noch mit Agar verfestigte 1 m Tetrabutylammoniumchloridlösung (0,3 g Agar je 5 ml). Das Potential der Bezugselektrode ist um etwa 100 mV von dem der üblichen verschieden und ändert sich beim Altern um wenige Millivolt.

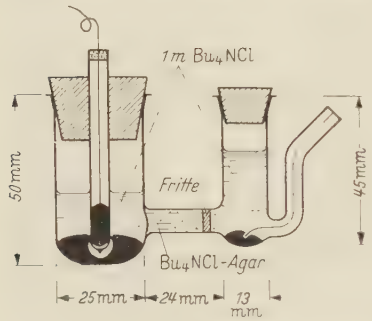

Abb. 1. Polarographiergefäß nach Hale.

L. Meites und J. M. Sturtevant[3] haben ein Gerät beschrieben, mit dem die *Tropfzeit einer Quecksilbertropfelektrode automatisch und sehr präzise gemessen* werden kann. Wird die polarographische Zelle in Reihe mit einem Widerstand von mehr als 1000 Ohm geschaltet, so verursacht der Diffusionsstrom an ihm einen Spannungsabfall, der etwa 0,5 mV betragen soll, der, hinreichend verstärkt, ein empfindliches Relais, eine Uhr und eine Registriervorrichtung betätigt. In einer Reihe von 150

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1776 (1952). Nation Bur. Stand., Washington, D. C. (USA).

[2] Chemist-Analyst **41**, 81 (1952). Southwest. Analyt. Chemicals, Austin, Tex. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1183 (1952). Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

Messungen in 1 n Kaliumchloridlösung (bei $-0{,}520$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen) wurde eine Tropfzeit von 7,0097 sec auf 1,2 Millisekunden genau ermittelt. Die noch größere Genauigkeit eines von J. M. STURTEVANT beschriebenen Zeitmessers[1] kommt bei diesen Messsungen nicht voll zur Geltung, da das Meßgerät nicht unmittelbar, sonderen erst in einem Zeitintervall von maximal 1 Millisekunde nach dem Tropfenfall zum Start veranlaßt wird, so daß kürzere Tropfzeiten erhalten werden (7,0090 $\pm$ 0,0025 sec), ein Fehler, der in dem neuen Gerät durch ein Hilfsrelais ausgeschaltet ist. Mit dem Tropfzeitmesser wurde ein Tropfzeit-Temperaturkoeffizient von $-0{,}00216 \cdot 0{,}00011$ sec je Grad zwischen 10 und 40° C festgestellt. Die Tropfzeit ist bei Ausschaltung von Erschütterungen erstaunlich gut reproduzierbar.

I. M. KOLTHOFF und E. P. PARRY[2] weisen darauf hin, daß die katalytische Reduktion des Wasserstoffperoxyds an der Quecksilbertropfelektrode, die bereits zur Analyse von Molybdaten, Wolframaten und Vanadaten verwendet wurde[3], sich auch zur *polarographischen Bestimmung von Osmium* heranziehen läßt. Zur Polarographie werden 5—10 ml m Essigsäurelösung mit dem gleichen Volumen m Natriumacetatlösung vermischt, es wird etwas Wasserstoffperoxyd zugesetzt, dann Osmiumtetroxyd und das ganze auf 50 ml aufgefüllt. Der p_H-Wert der Lösung soll etwa 5 betragen. Sofort nach Eintauchen der Tropfelektrode und der Kalomelbezugselektrode wird dann bei $+0{,}23$ V das Maximum der katalytischen Welle gemessen. Zur Analyse wird nach Korrektur um den Blindwert in Os-freier Lösung an Hand einer Eichkurve der Osmiumgehalt auf $\pm$ 3% genau erhalten. Die Höhe der katalytischen Welle verändert sich linear mit dem Wasserstoffperoxydgehalt, solange dieser unter 10^{-2} m bleibt. In einer 0,008 m Wasserstoffperoxydlösung ist sie bei Osmiumkonzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-7}$ und $10 \cdot 10^{-7}$ der Osmiumkonzentration direkt proportional. Der Bereich der linearen Konzentrationsabhängigkeit wird mit sinkendem Wasserstoffperoxydgehalt zu größeren Osmiumkonzentrationen verschoben.

Die automatische Registrierung von oszillographischen (oder Kathodenstrahl-) Polarogrammen nach der „Impulsmethode", d. h. bei Aufnahmen von auf den Tropfenfall abgestimmten Stromspannungskurven nach dem „single-sweep"-Verfahren[4] haben F. C. SNOWDEN und H. T. PAGE[5] ausgearbeitet. Die in üblicher Schaltung den Vertikalablenkplatten der Bildröhre zugeführte Spannung wird hierzu in einem Gegentaktverstärker in zwei Stufen ausreichend verstärkt und der Spule (3000 Ohm) eines schnell schwingenden Registriergalvanometers (Sanborn Co., Cambridge, Mass.) mit einem Papiervorschub von 10 cm je Sekunde zugeleitet, das bei 50 mAmp, entsprechend 150 V, Vollausschlag anzeigt und eine unverzögerte Anzeige sicherstellt. Zur Vermeidung einer Überlastung des Galvanometers sind zwei Spannungsbegrenzer (Dioden) vorgeschaltet. Die Schaltung ist ausführlich angegeben. Registrierpolarogramme eines Gemischs von Cu, Cd, Ni und Zn sowie einer Diazoreaktion sind als Beispiele wiedergegeben.

[1] Rev. sci. Instruments **22**, 359 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 188 (1953). School of Chemistry, Univ. Minnesota, Minn. (USA).

[3] J. Amer. chem. Soc. **73**, 3715, 3718 (1951).

[4] J. E. B. RANDLES: Trans. Faraday Soc. **44**, 327 (1948) und F. C. SNOWDEN und H. T. PAGE: Analyt. Chemistry. **22**, 969 (1950), vgl. diese Z. **132**, 374, 375 (1951).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1152 (1952). General Aniline & Film Corp., Easton, Pa. (USA).

F. Linhart[1] gibt zu seiner *polarographischen Bestimmungsmethode für Gold*[2] folgende Arbeitsvorschrift zur Untersuchung von goldhaltigen Silberlegierungen, für welche das Verfahren von J. Herman[3] (in alkalischer Cyanidlösung) bei sehr kleinem Goldgehalt versagt. 0,5 g einer goldhaltigen Silberlegierung werden mit 3 ml Salpetersäure (D 1,3) behandelt, so daß nur Gold in Form schwarzer Flitter ungelöst bleibt. Es wird aus einer weißen Porzellanschale dreimal mit Wasser dekantiert, oder bei sehr feiner Verteilung zentrifugiert und nachgewaschen. Mit 1 ml Königswasser (3:1) wird dann gelöst und auf dem Wasserbad (bei Gegenwart von Eisen nicht über 60 °) zum Syrup eingeengt. Mit konz. Salzsäure werden die letzten Salpetersäurereste vertrieben. Dann werden zur warmen Lösung 2 g NaOH zugefügt[4] und nach Abkühlen auf Raumtemperatur 1 ml Gelatinelösung zugegeben (0,5%ige Lösung von Gelatine mit 3 ml Salzsäure 1:1 je 100 ml Lösung). Es wird auf 20 ml aufgefüllt und polarographiert. Die Reduktionsstufe des $Au(OH)_4^-$-Komplexes bei etwa —0,4 V ist der Konzentration streng linear proportional bis zu einem Goldgehalt von maximal 0,005%. Auf Eichkurven gestützte Analysen gelingen auf ± 1,7% genau. K. Cruse.

Zur polarographischen Bestimmung von Palladium neben Gold und Platin überführt man nach F. Linhart[5] das Palladium unter Verwendung von 1 n Lithiumhydroxydlösung in einen beständigen Hydroxydkomplex, der eine Reduktionswelle bei $E_{1/2}$ = —1,25 V bildet. Man kann Palladium neben Gold und beide gemeinsam neben Platin genau bestimmen. Cadmium stört und muß vor der Bestimmung als Carbonat entfernt werden[6]. H. Kurtenacker.

Organochlorsilane lassen sich nach E. A. Abrahamson jr., und Ch. A. Reynolds[7] polarographisch bestimmen, wenn ihre Reaktionsprodukte mit Pyridin in 50%igem Pyridin-Wassergemisch mit Lithium- oder Kaliumchlorid als Leitsalz polarographiert werden. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Dioxan fallen wegen zu geringer Löslichkeit der Leitsalze aus, Tetrahydrofuran, Formamid, Acetonitril, Methyläthylketon und Aceton sind ebenfalls schlecht geeignet. In $6 \cdot 10^{-3}$ bis 0,15 m Lösungen ist die Stufenhöhe des Pyridinium-Ions der Konzentration an Chlorsilan linear proportional. Das Halbstufenpotential an Chlorsilan liegt bei Trimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Triäthylchlorsilan, Diäthyldichlorsilan, Äthyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Phenyltrichlorsilan und Vinyltrichlorsilan in Pyridin-Wassergemischen 1 : 1 mit KCl oder LiCl als Leitsalz (0,3 m) im Mittel bei — 1,410 ± 0,008 V, in 75% pyridinhaltiger Lösung mit Lithiumchlorid als Leitsalz bei — 1,342 ± 0,009 V, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Da die Halbstufenpotentiale mit denen von Salzsäure in Pyridin identisch sind, kann Salzsäure zum Aufstellen der Eichkurve dienen. Die Analyse eines Gesamtchlorsilangehaltes gelingt dann auf ± 2%. Die Einwaage der Chlorsilane erfolgt am besten in Ampullen, die unter Pyridin geöffnet werden. Anschließend wird in geeigneter Weise verdünnt. K. Cruse.

[1] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1. 649 (1951). Staatl. Probieramt Prag.

[2] Vgl. F. Linhart: Chem. Listy **46**, 136 (1952); vgl. diese Z. **140**, 46 (1953).

[3] Coll. czechosl. chem. Comm. **6**, 37 (1934); vgl. diese Z. **106**, 52 (1936).

[4] Die Endlösung soll 2 n an NaOH sein.

[5] Chem. Listy **46**, 482 (1952) [Tschechisch]. Staatl. Probieramt, Prag.

[6] Vgl. auch das vorstehende Referat sowie F. Linhart: Chem. Listy **46**, 136 (1952); vgl. diese Z. **140**, 46 (1953).

[7] Analyt. Chemistry **24**, 1827 (1952). Univ. Lawrence, Kansas (USA).

Zur polarographischen Bestimmung von Germanium kann nach P. Valenta und P. Zuman[1] die Beobachtung dienen, daß in ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumchlorid und in Lösungen von Komplexon III bei p_H 7,6—8 gut entwickelte Stufen entstehen. Die zweite Methode ist besser geeignet, da die Wellen besser entwickelt und gegen Störungen weniger empfindlich sind. Man arbeitet in 0,1 m Komplexonlösung bei − 1,3 V, die Stufenhöhe ist bei einem mindestens 10fachen Überschuß an Komplexon III von dessen Konzentration unabhängig. Sie bleibt zwischen p_H 5—9 konstant. Ihre Abhängigkeit von der Germaniumkonzentration ist linear. — Zink stört auch in großem Überschuß nicht. Dreiwertiges Arsen wird vor der Ge-Bestimmung mit Jod zu fünfwertigem oxydiert. Der Jodüberschuß wird mit Sulfit beseitigt. Kieselsäure stört schon in kleiner Menge. Die Störung kann aber durch Zusatz von Fuchsinlösung unterdrückt werden. Im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ m Germanium genügt die Zugabe von 10^{-4} m Fuchsin. H. Kurtenacker.

K. Komárek[2] hat sich eingehend mit der Bedeutung der Waschwassermenge bei der *Fällung von Thorium als Jodat* nach R. J. Meyer und M. Speter[3] zur anschließenden *polarographischen Thoriumbestimmung* beschäftigt und festgestellt, daß der Jodatniederschlag, mit der genau von T. Moeller und N. D. Fritz[4] angegebenen Menge kalten Wassers ausgewaschen, bei sehr kleinen Th-Mengen von 1—20 μg auch bei Abtrennen durch Zentrifugieren in der polarographischen Analyse noch zu hohe Ergebnisse liefert, da die völlige Befreiung des Niederschlags von Kaliumjodat mit der vorgeschriebenen Wassermenge technisch schwierig ist.

Die Auswaschung kann vorteilhaft durch Beobachten des p_H-Wertes des Waschwassers mit Indicatorpapier kontrolliert werden, der nicht unter 2 sinken soll (Prüfung mit Tropaolin 00 oder Thymolblau usw.). Der Fehler wird auch verringert, wenn die Fällung 30 min im siedenden Wasserbad belassen wird, wobei der voluminose Niederschlag feinkristallin und gegen Waschwasser und Hydrolyse offensichtlich beständiger wird, wie Polarogramme zeigen, die man durch Behandeln des Jodats mit 0,1 n Natronlauge, Abzentrifugieren des Thoriumhydroxyds und Polarographieren der Filtrate (eine Suspension feinsten Hydroxyds stört nicht) nach Behüften mit Wasserstoff oder Sulfitzusatz erhalten und mit entsprechenden Eichaufnahmen verglichen hat.

Sollen weniger als 1 μg Thorium polarographiert werden, so wird in folgender Weise verfahren: Auf je 0,1—0,2 g Th in 100 ml werden zur Fällung des Jodats 13,0 g Jodsäure (oder 12,3 g Jodpentoxyd), 45 ml konz. Salpetersäure und 40 ml Wasser verwendet, ein Gemisch, das am Licht und in der Hitze völlig beständig ist. Bei der Fällung darf der Gehalt der Thoriumnitratlösung möglichst nicht unter 0,01 m sein, oder er muß andernfalls durch Einengen auf diese Konzentration gebracht werden. Die Fällung wird nach 5 min zentrifugiert, mit der früher[5] angegebenen Vorrichtung wird die Lösung abgesaugt und mit dem zehnfachen Volumen 87%igem Alkohol wiederholt ausgewaschen, wobei keine Hydrolyse zu befürchten ist. Mit wenig Äther wird der Alkohol durch Saugen abgedampft und das nun trockene Thoriumjodat mit 0,1 n Natronlauge behandelt. Dann wird zentrifugiert und polarographiert. 1 μg Th wird mit einer Genauigkeit von 2—3% wiedergefunden.

[1] Chem. Listy **46**, 478 (1952) [Tschechisch], Zentrales polarograph. Inst., Prag.

[2] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 611 (1951). Chem. Lab., Nationalmuseum, Prag.

[3] Chemiker-Ztg. **34**, 306 (1910); vgl. diese Z. **50**, 118 (1911).

[4] Analyt. Chemistry **20**, 1055 (1948); vgl. diese Z. **129**, 396 (1949).

[5] Komárek, K.: Chem. Listy **45**, 39 (1951); vgl. diese Z. **136**, 301 (1952).

Die sehr genaue polarographische Bestimmung der Jodsäure kann auch — wie K. Komárek[1] außerdem gezeigt hat — *zur polarographischen Bestimmung sehr kleiner Basenmengen* ausgenutzt werden, wenn die Base mit etwa 0,1 n Jodsäure als starker Säure[2] aus der Mikrobürette gegen Indicatoren titriert wird — es wird eine Apparatur zur Titration von nur 0,1 ml beschrieben — und die neutrale Lösung nach Versetzen mit NaOH oder KOH (als Leitsalz) und Sulfit auf den Jodatgehalt polarographisch analysiert wird. Übliche alkalimetrische Indicatoren stören nicht, jedoch darf die Base natürlich nicht durch Jodsäure oxydierbar sein oder reduzierende Stoffe enthalten. Die Resultate sind genauer, als wenn das Volumen der zur Neutralisation verbrauchten Menge Jodsäurelösung an der Bürette abgelesen wird.

Da während der Bestimmung mit Luft oder kohlensäurefreiem Gas gerührt wird, muß bei Titration von Ammoniak eine starke wäßrige Jodsäure mit der genau abgemessenen kleinen Menge Base erwärmt und mit dem doppelten Volumen 96%igem Alkolhol versetzt werden, so daß nach 15 min Stehen sich das schwer lösliche $NH_4H_2(JO_3)_3$ abscheidet, das dann nach Auswaschen mit 87%igem Alkohol in Natronlauge gelöst auf den Jodatgehalt polarographiert wird. Man kann auch mit Salpetersäure neutralisieren, zur Trockne eindampfen und das entstandene Ammoniumnitrat in gleicher Weise behandeln.

Analog verhalten sich Kalium- und Calciumsalze. Magnesium kann als Ammoniumphosphat gefällt, nach Auswaschen mit wenig Wasser mit Jodsäure (Methylorange) „neutralisiert" und dann polarographiert werden.

M. Ishibashi und M. Shinagawa[3] haben eine Methode beschrieben, nach der *Ammonium, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, sowie die Summe des Gehalts von Na, K, Rb und Cs polarographisch nebeneinander bestimmt werden.* Bei Konzentrationen von 10^{-2} bis 10^{-4} n wird wie folgt verfahren: Zur *Ammoniumbestimmung* wird eine Probe von 0,5—2 ml mit Natronlauge destilliert, bis das Volumen auf ein Drittel abgesunken ist, das Ammoniak wird in 0,1 n Salzsäure aufgefangen, mit Tetramethylammoniumhydroxyd wird neutralisiert (Phenolphthalein), mit einer Spur Salzsäure wird wieder entfärbt, auf 10 ml verdünnt und polarographiert (von —1,5 bis —2,5 V).

Zur *Magnesiumbestimmung* wird mit Natronlauge gefällt, das Hydroxyd dekantiert oder filtriert, in Salzsäure gelöst und dann mit Oxin *amperometriert.* — *Zur Bestimmung aller anderen Elemente* wird bei Anwesenheit von NH_4^+ Tetramethylammoniumhydroxyd zugegeben, bis der Gehalt etwa 0,2—0,5 n ist, dann wird bei 40° C mit Luft durchlüftet, Magnesiumhydroxyd dekantiert oder abfiltriert und Mg wie angegeben für sich amperometriert. Aus dem Filtrat wird Ammoniak abdestilliert und kann ebenfalls wie oben angegeben für sich bestimmt werden. Dann wird unter vermindertem Druck weiter eingeengt, bis ein dickflüssiger Rückstand zurückbleibt, der beim Abkühlen erstarrt. Er wird in Salzsäure aufgenommen, der Salzsäureüberschuß wird mit Tetramethylammoniumhydroxyd weggenommen, es wird auf 10 ml verdünnt und in zwei Teilen analysiert: eine mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Probe wird direkt polarographiert und liefert die Stufen für Ba, (Cs + Rb + K + Na + Sr) und (Ca + Li), die zweite wird mit 0,1 n Phosphorsäure versetzt, so daß die Erdalkalien ausfallen, und liefert die Stufen für Li und (Cs + Rb + K + Na). Aus den beiden Polarogrammen können Sr und Ca aus dem Stufenunterschied ermittelt werden. Die Analysen nach diesem gegenüber chemischen Trennungsverfahren viel einfacheren und schnelleren Analysengang sind auf 10% genau.

[1] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 624 (1951). Chem. Lab., Nationalmuseum, Prag.

[2] Parker, H. C.: J. Amer. chem. Soc. 45, 2029 (1923).

[3] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze 1, 117 (1951). Univ. Kyoto (Japan).

Zur polarographischen Bestimmung von Cadmium in Aluminiumlegierungen bei Cd-Gehalten von 0,01—5% benutzt W. Stross[1] folgendes Verfahren: 2 g Legierung werden in einem 250 ml-Becher mit 4 ml 9,3 n Natronlauge unter leichter Kühlung in Wasser behandelt, nach Abklingen der stürmischen Reaktion werden noch 16 ml Natronlauge zugesetzt. Die Reaktion wird durch Erwärmen zu Ende geführt und die Lösung anschließend stark eingedampft. Nach Verdünnen auf 50 ml werden unter kräftigem Rühren 60 ml Salpetersäure 1:1 zugesetzt, dann wird mit Siedesteinchen so lange erhitzt, bis alles Aluminiumhydroxyd gelöst ist und sämtliche nitrosen Gase vertrieben sind. Nach dem Abkühlen werden 10 ml 50%ige Ammoniumsulfatlösung zugefügt und Cu und Pb unter starkem Rühren in 1 Std mit 5 Amp elektrolytisch an Platin-Netzelektroden abgeschieden[2]. Die Lösung wird dann auf 200 ml aufgefüllt. Zu 20 ml werden 0,1 ml 8 m Hydroxylaminhydrochloridlösung (es kann bis zur zehnfachen Menge verwendet werden) und 1—2 Tropfen Thymolblaulösung zugesetzt und durch tropfenweise Zugabe von 20%iger Sodalösung bis zum Umschlag nach gelb und ebenfalls unter Rühren die Eisenanteile reduziert. Schließlich wird 5—10 min im siedenden Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt und nach Zugabe von 1 ml 0,25%iger, mit Thymol sterilisierter Gelatinelösung auf 25 ml aufgefüllt. Nach Belüften mit Stickstoff oder Wasserstoff wird Cadmium an der Silberdrahtelektrode nach J. J. Lingane[3] bei etwa —0,4 V polarographisch bestimmt. Die Bestimmung wird durch Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sn, Sb, Ti, Zr nicht gestört, auch nicht durch Cu und Zn, sofern deren Gehalt unter 10% liegt. K. Cruse.

Coulometrische (elektrolytische) Titrationen. Die schlechte Haltbarkeit von reduzierenden Standardlösungen in der Maßanalyse hat P. Arthur und J. F. Donahue[4] veranlaßt, die *Titration von Eisen mit Titan coulometrisch* zu untersuchen. Die Titration gelingt, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden: In ein 150 ml-Becherglas tauchen die Platin-Netzanode in einem Glaszylinder mit Fritte (also von der Analysenlösung getrennt) in n Schwefelsäure außerdem die in Cyanidlösung vergoldete Platindrahtkathode, noch eine Platin-Indicatorelektrode und die zugehörige Kalomelbezugselektrode (mit Heber). Eine Platinkathode eignet sich nicht, da deren Wasserstoffüberspannung zu gering ist. Allerdings muß auch die vergoldete Kathode des öfteren (nach 4—5 Titrationen) konditioniert werden, d. h. sie wird mit feuchtem Natriumhydrogencarbonat poliert, gewaschen, 10 min mit konz. Salpetersäure behandelt, wiederum gespült und dann vorsichtig im Bunsenbrenner auf Rotglut gebracht, ohne daß der Goldbelag schmilzt, so daß aber Oberflächenunebenheiten (Kratzer usw.) beseitigt werden, die zur Wasserstoffentwicklung Anlaß geben können und die Stromausbeute stark erniedrigen, das Resultat also fälschen. Als Vorlage dient Titan(IV)-chloridlösung, die sehr sorgfältig in der Weise hergestellt werden muß, daß 200 ml reiner Titanchloridlösung unter Rühren so lange Wasser zugesetzt wird bis die heftige Hydrolyse aufhört und eine Lösung entstanden ist, die 3,6 m an Titan und 7,4 n an Salzsäure (bestimmt mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein) ist. Andernfalls tritt bei der Elektrolyse Wasserstoffabscheidung auf. Von dieser Lösung werden 10 ml mit 90 ml Wasser verdünnt als Vorlage verwendet, ihr wird 0,1 m Eisen(III)-sulfatlösung zugesetzt, die etwa 1,5 n an Schwefelsäure sein soll (5 bis 10 ml). Vor Beginn der Elektrolyse wird 5 min mit Kohlendioxyd belüftet, während der Elektrolyse Luftzutritt durch

[1] Sborník. 1. mezinárodního polarogr. Sjezdu v Praze **1**, 397 (1951). Intern. Alloys Ltd., Aylesbury (England).

[2] G. H. Osborn: Metallurgia (Manchester) **40**, 111 (1949).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 329 (1944).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1612 (1952). Oklahoma Agricult. Mechan. College, Stillwater, Okla. (USA).

Kohlendioxyd verhindert. Mit magnetischem Rührer wird gerührt. Als Stromquelle dient eine Batterie, die bei vorgesehener Stromstärke etwa 30 min vorbelastet und dann auf die Elektrolyse umgeschaltet wird, wobei gleichzeitig die Stoppuhr eingeschaltet wird. Es wird mit etwa 0,1 Amp elektrolysiert, bis die Hilfskette eine Potendialdifferenz zwischen 0,2 und 0,3 V anzeigt, wobei zweckmäßig bei Beginn des Spannungsanstiegs erst die Einstellung eines Gleichgewichtspotentials abgewartet wird. Stromschwankungen werden durch Nachregeln mit der Hand ausgeglichen. Es hat sich herausgestellt, daß dies ohne Bedenken geschehen kann, da die Abweichungen sich in der Regel über die Dauer der Elektrolyse eliminieren. 0,1 bzw. 0,05 g Eisen (letztere als Doppelbestimmung) wurden mit einem Fehler von nur 0,27 bzw. 0,32 und 0,18% bezogen auf die gravimetrische Analyse, erfaßt. K. Cruse.

Über die elektrolytisch-potentiometrische Mikrobestimmung von Säuren und Laugen, von Schwefel und Kohlenstoff machen W. Oelsen und G. Graue[1] in Ergänzung zu früheren Veröffentlichungen [2,3] weitere Angaben. Der neu vorgeschlagene Elektrolyse-Apparat (Abb. 1) enthält als Elektroden die in einem unten mit Kollodiummembran verschlossenen Glasrohr befindliche Kohleelektrode und eine Platinnetzelektrode mit eingesetztem Platinboden. Dem Elektrolyten wird zur Steigerung der Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige ein Leitsalz (z. B. 2—3 g Alkalisulfat/Liter) und außerdem werden 3 ml 37%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Die Flüssigkeit wird durch einen kräftigen Sauerstoffstrom gerührt. Die vorrätig gehaltene Leitsalzlösung enthält 50 g Natriumsulfat und 50 g Kaliumsulfat im Liter. Zur Erzielung eines konstanten Potentials muß der Elektrolyt frei sein von kolloiden Bestandteilen, die oft durch das Leitsalz eingeschleppt werden. Man kann die Leitsalzlösung reinigen, indem man sie kurz mit Aktivkohle aufkocht und nach dem Abkühlen durch ein hartes Filter filtriert. Während der elektrolytischen Titration tritt rasch Potentialkonstanz ein. Verwendet man gereinigte Leitsalzlösung oder schon elektrolytisch austitrierte Lösung, so ergeben sich bei der elektrolytischen Titration von Säuren und Laugen sehr genaue Resultate. Bei der Bestimmung des Schwefels wird die Absorption des Schwefeldioxyds praktisch vollständig, wenn sich in der vorgelegten Absorptionsflüssigkeit die Platinnetzelektrode befindet, die katalytisch wirkt. Leitsalz, Wasser und Wasserstoffperoxyd werden zweckmäßig in einer Vorratsflasche gemischt und schon dort mit Sauerstoff gesättigt. Die Verbrennung erfolgt im raschen Sauerstoffstrom bei 1200° C. Das Verfahren ist außer zur *Schwefelbestimmung im Stahl* auch zur *Schwefelbestimmung in organischen Substanzen* anwendbar, die man zweckmäßig vor der Verbrennung mit der 100fachen Menge CuO verreibt. Die Kohlenstoffbestimmung ist im wesentlichen bereits früher beschrieben worden[3].

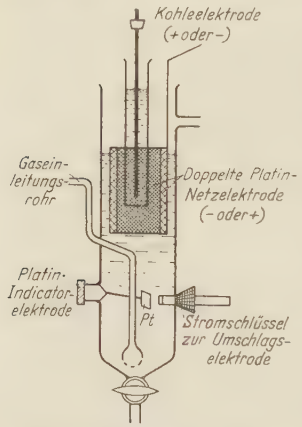

Abb. 1. Elektrolysezelle nach Oelsen und Graue.

[1] Angew. Chem. **64**, 24 (1952). Bergakademie Clausthal/Harz.

[2] Oelsen, W., u. P. Göbbels: Stahl u. Eisen **69**, 33 (1949); vgl. diese Z. **129**, 386 (1949).

[3] Oelsen, W., G. Graue u. H. Haase: Angew. Chem. **63**, 557 (1951); vgl. diese Z. **140**, 309 (1953).

Die elektrolytische Titration von Säuren, Schwefel, Mangan, Chrom und Vanadin läßt sich nach W. Oelsen, H. Haase und G. Graue[1] auch ohne Anwendung einer äußeren Stromquelle nach dem Prinzip der inneren Elektrolyse ausführen[2]. Als Lösungselektrode dient ein Zinkstab, der mit Kollodiumhaut überzogen ist oder der in ein unten mit Kollodiummembran verschlossenen Glasrohr eintaucht (Abb. 2). Das Rohr ist mit 1:10 verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Reduzierende Elektrode ist eine Platinnetzelektrode. Die Stromstärke hängt von der Eintauchtiefe der Zinkelektrode ab, deren Stellung mit einer Schraube reguliert werden kann. Die beiden Elektroden sind über ein Amperemeter miteinander verbunden. Der Reaktionsverlauf wird potentiometrisch verfolgt, das Reaktionsende ist an dem auftretenden Potentialsprung scharf zu erkennen. Die bis zum Sprung verstrichene Zeit wird an einer Stoppuhr abgelesen. Aus Stromstärke und Zeit ergibt sich die für die Reaktion verbrauchte Strommenge. Bei Reduktionen muß die Lösung einen schwerer reduzierbaren Stoff, z. B. Eisen(III)-salz im Überschuß enthalten, da nur in diesem Falle volle Stromausbeute sichergestellt ist[3]. Als Anwendungsbeispiele werden die *Bestimmung von Schwefel*, die *Titerstellung von Permanganatlösung*, die *Bestimmung von Chrom und Vanadin im Stahl* (nach Überführen in bekannter Art in die höchsten Oxydationsstufen) behandelt. Alle Bestimmungen lassen sich mit sehr befriedigender Genauigkeit durchführen. A. Kurtenacker.

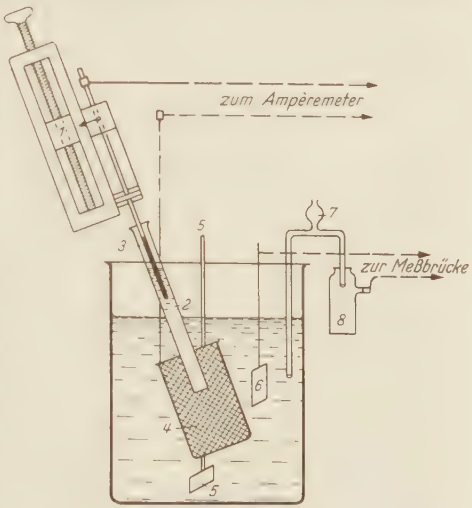

Abb. 2. Apparatur zur elektrolytischen Titration ohne äußere Stromquelle nach Oelsen, Haase und Graue. *1* Stellschraube für die Lösungselektrode; *2* Elektrodenraum mit Diaphragma; *3* Zinkelektrode; *4* Platinnetzelektrode; *5* Rührer; *6* Platin-Indikatorelektrode; *7* Stromschlüssel mit Diaphragma; *8* Bezugselektrode.

Hochfrequenztitrationen. J. L. Hall[4] hat die *theoretischen und praktischen Aspekte der Hochfrequenztitration*, über die bereits mehrfach referiert wurde[5], in einer Übersicht zusammengestellt. Bei allen beschriebenen Geräten wird die Meßzelle derart in einen Oszillator eingeschaltet, daß die mit dem Titrationsvorgang verknüpfte Änderung der Impedanz des Schwingkreises beobachtet werden kann. Je nach Einbau der Zelle als Kapazität oder als Kern einer Induktion oder auch als ein der Kapazität oder Induktion parallel geschalteter Widerstand kommt diese Änderung vornehmlich als Kapazitäts- oder Leitfähigkeitsänderung zur Wirkung und

[1] Angew. Chem. **64**, 76 (1952). Bergakademie Clausthal/Harz.

[2] Vgl. u. a. A. Schleicher: Diese Z. **130**, 1, 425 (1949/50); **131**, 325 (1950); **136**, 330 (1952).

[3] Vgl. W. Oelsen und P. Göbbels: Stahl u. Eisen **69**, 33 (1949); vgl. diese Z. **129**, 386 (1949).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1236 (1952). West Virginia Univ., Morgantown, W. Va. (USA).

[5] Vgl. diese Z. **132**, 288, 289 (1951); **133**, 361 (1951); **135**, 193 (1952); **136**, 129, 443 (1952); **137**, 367 (1952/53); **139**, 42 (1953).

wird dann als solche auch gemessen: entweder direkt als Kapazitätsänderung oder als Änderung des Anoden- bzw. Gitterstroms oder der Gittervorspannung der Oszillatorröhre. Schließlich kann auch berücksichtigt werden, daß diese Änderungen auch eine Frequenzänderung bewirken, und diese wird meist als Differenzfrequenz gegen einen Bezugsoszillator gemessen. Sämtliche Effekte sind miteinander gekoppelt. So durchläuft zwar die gemessene Kapazität, die mit der Konzentration einer Lösung steigt, einen Wendepunkt, und bei der Leitfähigkeitsänderung beobachtet man demgegenüber ein Maximum. Wendepunkt und Maximum aber korrespondieren einander bei sämtlichen Konzentrationen. Maxima liegen bei Konzentrationen gleicher Leitfähigkeit, und zu diesen gehören wiederum gleiche Kapazitäten. An Hand eines einfachen Ersatzschaltbildes wird gezeigt, wie trotz einiger Vereinfachungen eine Berechnung des Widerstands- und des Kapazitäts-Anteils einer Meßzelle gelingt, d. h. die Zusammenhänge können auch quantitativ im voraus angegeben werden. Diese getrennte Behandlung des Kapazitäts- und Widerstandsanteils ermöglicht auch die Klärung der oft scheinbar widerspruchsvollen Form beobachteter Titrationskurven: Die Form ist eindeutig abhängig von der Leitfähigkeit des Elektrolyten und der verwendeten Verdünnung.

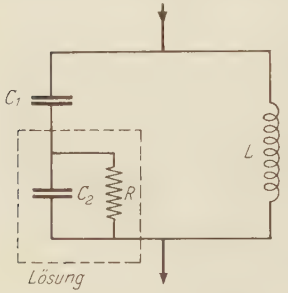

Abb. 1. Ersatzschaltbild.

Die meßtechnische Auswertung dieser Ergebnisse und die charakteristische Arbeitsweise von in der Praxis hierzu verwendeten Oszillatoren wird eingehend erläutert. Es handelt sich in der Regel um Oszillatoren nach Meissner, Colpitt, Huth-Kuhn oder um Kristalloszillatoren. Im einzelnen muß hier jedoch auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Diese Übersicht wird in vorzüglicher Weise durch Überlegungen ergänzt, in denen W. J. Blaedel, H. V. Malmstadt, D. L. Petitjean und W. K. Anderson[1] eine *Theorie der chemischen Analyse durch Hochfrequenzmethoden* aufstellen, die mit den Ergebnissen von J. H. Hall in bester Übereinstimmung steht. Auch hier wird von dem in Abb. 1 wiedergegebenen Ersatzschaltbild ausgehend der Meßzelle die Eigenschaft eines Kondensators C_2 und die eines Ohmschen Widerstands R zuerteilt, die beide parallel geschaltet qualitativ bereits folgende Aussagen ermöglichen: Sind L und C die von der Konzentration der Lösung unabhängige Induktion bzw. Kapazität des Schwingkreises, so ändert sich bei Titration R, da von einer Änderung der DK der Lösung und damit der Kapazität C_2 abgesehen werden kann. Ist R sehr klein, d. h. ist die Konzentration sehr groß, so fällt C_2 als Schwingkreiselement aus, da die Kapazität im Extremfall kurzgeschlossen wird. In sehr verdünnten Lösungen ist R im Extrem unendlich groß und die Meßzelle ist nur als Kondensator im Schwingkreis enthalten. Die Frequenzen sind dann

$$\text{für } R = 0 \quad fo = \frac{1}{2\pi} \sqrt{LC_1}$$

$$\text{für } R = \infty \quad f\infty = \frac{1}{2\pi} \sqrt{LC_1 C_2 / (C_1 + C_2)}$$

und als allgemeine Lösung erhält man

$$4\pi^2 f^2 = \frac{1}{L}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{4\pi^2 f^2 R^2 C_2}{1 + 4\pi^2 f^2 R^2 C_2^2}\right),$$

d. h. eine Gleichung für die Abhängigkeit der Frequenz vom Ohmschen Widerstand der Lösung. Diese Gleichung wird mit experimentellen Daten verglichen, an Hand

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1240 (1952). Univ. Wisconsin, Madison, Wis. (USA).

der daraus ermittelten notwendigen Konstanten auch an aus der Literatur entnommenen Leitfähigkeiten von Natriumchloridlösungen geprüft und bei Bestimmung der Absolutfrequenzen auf 0,005% in guter Übereinstimmung gefunden, obwohl der DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt nicht berücksichtigt ist (er macht bei rund 20 MHz nur etwa 1% aus). Aus der Gleichung folgt auch, daß man bei Auftragen der Frequenzabhängigkeit vom Logarithmus des spezifischen Widerstands einer Lösung den Verlauf einer Sättigungskurve erhält, deren oberer Grenzwert bei geringsten Konzentrationen liegt, und die für alle Elektrolyte gleich ist. Der Verlauf dieser Kurve ist maßgebend für die je nach Elektrolytkonzentration unterschiedliche Form von beobachteten „Titrationskurven".

J. L. HALL[1] hat ein *Hochfrequenztitrationsgerät* für 2 MHz angegeben, das unter Verzicht auf vielseitigste Verwendbarkeit, die mit einer früher angegebenen Apparatur erreicht wurde[2], hauptsächlich für den Laboratoriumsgebrauch bestimmt ist und zur Benutzung keine besonderen elektrotechnischen Kenntnisse voraussetzt. Es handelt sich um einen Kristalloszillator nach F. C. ALEXANDER jr.[3], dem die Meßzelle, nach den Angaben von[2] gebaut, in einem Röhrenoszillator so angekoppelt ist, daß Oszillationen aussetzen, sobald die Kapazität des Schwingkreises mit der Meßzelle einen bestimmten, mit einem Drehkondensator gut reproduzierbaren Wert überschreitet und umgekehrt. Ein magisches Auge dient als Kontrolle. Kapazitätsänderungen in der Zelle können somit einwandfrei ermittelt werden, indem von großen Kapazitätswerten ausgehend (Zuschaltung fester Kapazitäten ist vorgesehen) die Kapazität des Schwingkreises so lange erniedrigt wird, bis Oszillation einsetzt. Wird die Kapazität derart verändert, daß Resonanz mit dem Kristalloszillator erzielt wird, die Dämpfung also minimal und der Anodenstrom der Oszillatorröhre ebenfalls ein Minimum erreicht, dann fließt ein Maximalgitterstrom, der am Gitterwiderstand mittels Rohrenvoltmeter als maximale Spannung gemessen eine Anzeige für effektive Leitfähigkeitsänderungen in der Meßzelle darstellt und daher ebenfalls zur Kontrolle des Verlaufs von Titrationen verwendet werden kann. Zwar sind die Änderungen der Gitterspannung den Konzentrationsänderungen nicht direkt proportional, die Feststellung von Äquivalenzpunkten gelingt jedoch ausgezeichnet. Schaltung und Bedienung des Geräts sind ausführlich angegeben. Als besonderer Vorteil des Geräts ist anzusehen, daß die Änderungen der effektiven Kapazität und der Leitfähigkeit in verschiedenen Konzentrationsbereichen mit maximaler Empfindlichkeit angezeigt werden und beide Anzeigen sich daher vorteilhaft ergänzen. Die relativ niedrige Frequenz von 2 MHz begrenzt die Verwendbarkeit in der Regel auf eine Ionenkonzentration unter 0,1 n. Leitfähigkeitsänderungen lassen sich bei Titration starker Säuren und Basen aber auch an 1 n Lösungen noch beobachten. Das Gerät ist vor allem für acidimetrische und für Fällungstitrationen geeignet.

Kleine Sulfatmengen, z. B. in Leichtpetroleum nach Oxydation des im Petroleum enthaltenen Schwefels oder Schwefelwasserstoffs[4] lassen sich nach O. I. MILLNER[5] bei *Titrationen im Hochfrequenzfeld* mit Bariumchlorid mit größerer Genauig-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1244 (1952). West Virginia Univ., Morgantown, W. Va. (USA).

[2] HALL, J. L., und J. A. GIBSON jr.: Analyt. Chemistry **23**, 966 (1951); vgl. diese Z. **136**, 129 (1952).

[3] Electronics **18**, 116 (1945).

[4] HAGERMAN, D. B.: Analyt. Chemistry **19**, 381 (1947).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1247 (1952). Socony-Vacuum Lab., Paulsboro, N. J. (USA).

keit als nach gravimetrischen Methoden erfassen, wenn ähnlich der von F. W. Jensen und A. L. Parrack[1] angegebenen Methode die Veränderung des Anodenstroms eines Oszillators (18 MHz) im Verlauf der Titration als Indicator verwendet wird, wobei das Titrationsgefäß sich in der Induktionsspule des Oszillators befindet. Carbonatfreie 0,01—0,0001 n Sulfatlösungen, die 30—40% Äthylalkohol enthalten müssen, werden hierzu gegen Methylrot mit carbonatfreier Natronlauge neutralisiert (die Lauge wird von Carbonat befreit durch Zentrifugieren[2] oder Ionenaustauscher[3]), es wird etwas Bariumsulfat zugefügt und dann mit 0,1 n oder 0,02 n Bariumchloridlösung in der Weise titriert, daß je Titration etwa 10—15 Zugaben bis zum Äquivalenzpunkt erfolgen. 0,1—10 mg Schwefel werden dann mit einem Fehler von nur —2,2% erfaßt. Die Analysenwerte liegen in der Regel etwas tiefer als Kontrollen nach der gravimetrischen Analyse. Nachteilig wirkt sich ein Elektrolytgehalt von mehr als 0,03 Mol/l aus, da die Knickpunkte der Titrationskurven im Äquivalenzpunkt dann unscharf werden, was sich nur durch Verwenden höherer Grundfrequenzen[4] beheben läßt. Schaltung und Bau des Oszillators (in Huth-Kühn-Schaltung) sind genau angegeben. K. Cruse.

Papierchromatographie. S. Lissitzky und R. Michel[5] geben einen zusammenfassenden Bericht über die *papierchromatographische Analyse radioaktiv markierter organischer Substanzen*. Die Arbeitstechnik (Anfertigung der Chromatogramme, Abtasten auf Aktivität) wird beschrieben, die Anwendung auf Spezialfälle (Trennung von Aminosäuren und von Zuckerderivaten) wird behandelt. (93 Literaturzitate.) F. Weigel.

Zur Identifizierung papierchromatographischer Flecken und zur Bestimmung von R_f-Werten wenden Y. Hashimoto und I. Mori[6] die „Hochfrequenzpapyrographie" an, die sich der „Ultraviolett-Papyrographie" insofern überlegen erweist, als auch anorganische Verbindungen angezeigt werden. Hierbei wird das fertige Chromatogramm durch den Kondensator eines Hochfrequenzoszillators gezogen, dessen Platten gleichzeitig mittels Feder an das Papier angedrückt werden. Je nach Substanzgehalt des gerade zwischen den Platten befindlichen Papierfeldes stellt sich ein entsprechender Gitterstrom ein, der gemessen und gegen die Verschiebungen des Papierstreifens aufgetragen ein „Densitogramm" liefert. Zwischen 5 und 15 MHz sinkt die Nachweisempfindlichkeit der Substanzen in folgenden Reihen: a) wasserlösliche anorganische Substanzen, organische Säuren, organische Basen, Zucker und Glucoside, Terpene und Steroide, b) $AgNO_3$, KNO_3, $CaCl_2$, $BaCl_2$, Natriumacetat, K_2SO_4, Na_2SO_4, $HgCl_2$. — Mit Elektrolyten als den empfindlichsten Verbindungen, werden mindestens halbquantitative Ergebnisse erzielt.

I. Smith[7] weist auf die vorteilhafte *Verwendung des Anfärbens von Papierchromatogrammen nach der Tauchtechnik* hin, ein Verfahren, bei dem sich z. B. zur Kennzeichnung von Aminosäuren neben dem Eintauchen des Chromatogrammes in

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 595 (1946); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952).

[2] Kolthoff, I. M., und E. B. Sandell: „Textbook of quantitative inorganic Analysis." New York 1943.

[3] Davies, C. W., und G. H. Nancollas: Nature (London) **165**, 237 (1950).

[4] Blaedel, W. J., und H. V. Malmstadt: Analyt. Chemistry **22**, 734 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951).

[5] Bull. Soc. chim. France **1952**, 891. Lab. de Biochimie générale et comparée, College de France, Paris.

[6] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1532 (1952). Kobe Womens College of Pharmacy, Mikage, Kobe (Japan).

[7] Nature (London) **171**, 43 (1953). Courtauld Inst. Biochemistry, London.

Ninhydrinlösung nach G. Toennies und J. J. Kolb[1] auch der von A. C. Hulme und W. Arthington[2] empfohlene Prolintest mit Isatin sehr gut bewährt hat. Werden z. B. Chromatogramme von 5 μl 0,01 m Aminosäurelösung, oder einer Mischung verschiedenster Aminosäuren, oder wird normaler bzw. pathologischer Urin auf 25 cm² großem Papier im Rahmen nach S. P. Datta, C. E. Dent und H. Harris[3] ein- oder zweidimensional mit Phenol-Ammoniak oder mit Butanol-Eisessig entwickelt und nach Trocknen an der Luft durch eine 0,2%ige Lösung von Isatin in Aceton gezogen, wird nach Verdunsten des Acetons 2 min bei 105° C und dann 15 min bei 65° C erwärmt, so treten Prolin und Oxyprolin, auch Cystin, oft auch Tyrosin als blaue Flecken hervor. Asparaginsäure und Glutaminsäure, erst rosa Flecken, werden ebenfalls blau, Tryptophan ist rosarot[2], ebenso sind es viele andere Aminosäuren, deren Färbung aber verblaßt. Auch einige substituierte Isatine können, allerdings ohne irgendwelche Vorteile, zur Farbreaktion benutzt werden.

Vorteilhaft läßt sich auch Ehrlichs Reagens [1%ige Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Aceton-konz. Salzsäure (9:1)] verwenden[4], wie überhaupt nicht allein Aminosäuren, sondern auch viele andere in Aceton, Äther oder anderen leichtflüchtigen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen auf diese Weise schnell identifizierbar sind. K. Cruse.

Über die Papierchromatographie der Sauerstoffsäuren des Phosphors und Arsens berichten in einer kurzen Notiz Y. Volmar, J.-P. Ebel und F. B. Yacoub[5]. Schon früher[6] war es den Verf. gelungen, *Ortho-*, *Pyro-* und *Metaphosphorsäure* befriedigend zu trennen. Die nämliche Technik (aufsteigende Chromatographie mit nach C. S. Hanes und F. A. Isherwood vorbehandeltem[7] Whatman-Papier Nr. 4) wurde nunmehr auf weitere Verbindungen der genannten Art ausgedehnt. Dabei wurden zwei verschiedene Waschflüssigkeiten, eine saure und eine alkalische, verwendet, deren erste aus 75 ml Isopropanol + 25 ml Wasser + 5 g Trichloressigsäure + 0,3 ml konz. Ammoniak zusammengesetzt ist, während die zweite aus einem Gemisch von 30 ml absolutem Äthanol, 30 ml Isobutanol, 39 ml Wasser und 1 ml konz. Ammoniak besteht. An R_f-Werten wurden die folgenden ermittelt:

	R_f bei saurem	R_f bei alkalischem Entwickler
Hypophosphit NaH_2PO_2	0,84	0,75
Phosphit (prim.) NaH_2PO_3	0,86	0,49
Pyrophosphit $Na_2H_2P_2O_5$	0,86	0,66
Hypophosphat $Na_2H_2P_2O_6$	0,48	0,21
Orthophosphat Na_2HPO_4	0,82	0,39
Pyrophosphat $Na_4P_2O_7$	0,61	0,28
Na-Arsenit	0,68	0,40—0,49
Na-Arsenat	0,83	0,40

[1] Analyt. Chemistry **23**, 823 (1951); vgl. diese Z. **136**, 364 (1952).

[2] Nature (London) **170**, 659 (1952).

[3] Science **112**, 621 (1950).

[4] Vgl. C. E. Dalgliesh: Biochemic. J. **52**, 3 (1952).

[5] C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 372 (1952).

[6] J.-P. Ebel und Y. Volmar: C. R. Acad. Sci. (Paris) **233**, 415 (1951); ferner C. R. Acad. Sci. (Paris) **234**, 621 (1952); vgl. diese Z. **136**, 290 (1952).

[7] Nature **164**, 1107 (1949); das Papier ist mit 2 n Essigsäure, dest. Wasser und darauf mit alkoholischer 8-Oxychinolinlösung zu waschen.

Aus ihnen ist der für den Einzelfall günstige Entwickler zu ersehen. Arsenate und Arsenite werden von beiden Gemischen befriedigend getrennt. Bei zweidimensionaler Technik und Entwicklung einmal mit saurer, einmal mit alkalischer Mischung ist eine nahezu vollkommene Trennung *aller* Sauerstoffsäuren des Phosphors möglich. Dagegen können Phosphat und Arsenat nicht getrennt werden. — Aus der Reihenfolge und aus Ähnlichkeiten der R_f-Werte werden einige Schlüsse konstitutiver Art gezogen, insbesondere wird auf die Anomalie in der Einreihung von Pyrophosphat hingewiesen, die nach Ansicht der Verf. zu einem erneuten Studium seiner Konstitution anregen sollte.

Einen Beitrag zur papierchromatographischen Trennung von Alkaloiden liefert Anneliese Romeike[1]. Die Trennung der Tropaalkaloide *Atropin*, *Scopolamin*, *Tropin* und *Scopolin* gelang zunächst mit den zur Verfügung stehenden Papiersorten weder nach der aufsteigenden, noch nach der absteigenden Methode, dagegen führte die Methodik nach L. Rutter[2] mit Rundfiltern (Schleicher & Schüll: 2043a und b, 602 hP, 1104 L und 597; Gebner & Kreuzig, Niederschlag Erzgeb.: Sorten „3 weich", „3 mittel" und „388 hart") zum Ziel. Hinsichtlich der sonstigen Bedingungen wurden die Vorschriften von R. Munier und M. Macheboeuf[3] eingehalten. Als mobile Phase wurde ein Gemisch von 100 Tln. Butanol und 10 Tln. Eisessig, das tropfenweise mit Wasser gesättigt worden war, verwendet, zur Zonenmarkierung diente verdünntes Dragendorff-Reagens. — *Ausführung*: Man trocknet das Pflanzenmaterial bei 60—70° C, zerreibt es dann, schüttelt 1 Std mit Äthanol und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit einigen ml Chloroform aufgenommen und das Chloroform nach Zugabe von 10 ml 6%iger Essigsäure auf dem Wasserbad wieder verdunstet. Der essigsaure Extrakt wird filtriert, Schale und Filter werden zweimal mit einigen ml Wasser nachgespült. Man macht mit 5%igem Ammoniak alkalisch, schüttelt mit Chloroform aus, dampft die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbad ein und behandelt den Rückstand mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge werden auf $^1/_2$—1 ml eingedampft und in dieser Form zur Chromatographie verwendet. Für ein gutes Chromatogramm sind ungefähr 50—100 μg Alkaloid erforderlich. Zur eigentlichen *chromatographischen Operation* werden Rundfilter in einer Größe von etwa 12 cm ⌀ zugeschnitten; sie ragen dann etwa 1 cm über den Rand der Petri-Schale hinaus. Zwei Parallelschnitte in der Laufrichtung des Papiers, beginnend an der Peripherie und genau links und rechts des Mittelpunktes endend, bilden einen 2—3 mm breiten Streifen, der später als „Docht" dient. Das in Alkohol oder Chloroform gelöste Alkaloidgemisch wird mit Hilfe einer Mikropipette auf den Startpunkt (den Mittelpunkt des Filters) aufgetüpfelt, so daß 0,0025 ml ausfließen, wobei ein Fleck von etwa 5 mm ⌀ entsteht. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bringt man das Filter in eine mit Dampf der stationären Phase gesättigte Atmosphäre, zweckmäßig einen Exsiccator, auf dessen Grund sich mit Butanol gesättigtes und mit einigen ml Eisessig versetztes Wasser befindet. Nach 3—6 Std wird das vorbereitete Filter rasch über die Petri-Schale, deren Boden mit der mobilen Phase bedeckt ist, gespannt, so daß der Docht in die Flüssigkeit taucht. Der überstehende Rand wird durch Aufstülpen des Deckels festgeklemmt. Wenn (nach etwa 2—3 Std) die Lösungsmittelfront den Rand der Schale erreicht hat, wird das Filter vorsichtig herausgenommen, nach Markierung des Frontkreises bei 100° C getrocknet und mit verdünntem Dragendorff-Reagens (1 Tl. Reagens + 9 Tle. Methanol) besprüht. Die Einzel-

[1] Pharmazie **7**, 496 (1952). Inst. Kult.pfl.forsch., D. Akad. Wiss., Gatersleben, Kr. Quedlinburg.

[2] Analyst (London) **75**, 37 (1950); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).

[3] Bull. Soc. Chim. biol. **32**, 192 (1950); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952).

substanzen werden als konzentrische, farbige Ringe sichtbar: Scopolamin und Atropin orangefarben, Scopolin und Tropin violettrot. Die Methode ist für 30—200 μg Atropin bzw. Scopolamin und 10—50 μg Tropin bzw. Scopolin anwendbar; sie erlaubt überdies die Abtrennung des Nicotins von den Tropabasen. R_f-Werte (gültig für Schleicher & Schüll 2043a): Atropin 0,70, Scopolamin 0,60, Tropin 0,46, Scopolin 0,36. — *Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme* kann durch Extrahieren der mit DRAGENDORFF-Reagens erhaltenen Farbzonen und Colorimetrierung der Alkaloide nach dem Verfahren von F. H. L. VAN OS[1] erfolgen. Da für die letztgenannte Methode das Alkaloid wegen der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure in sehr reiner Form vorliegen muß, erwies sich eine *äußerst sorgfältige Reinigung* als unerläßlich. Es wurde in folgender Weise verfahren: Der ausgeschnittene Papierstreifen wird mit 5%igem Ammoniak durchfeuchtet und 10 min lang mit Chloroform geschüttelt. Man filtriert, schüttelt mit 6%iger Essigsäure aus, macht mit 5%igem Ammoniak alkalisch, schüttelt mit Chloroform aus und den Chloroformauszug erneut mit 6%iger Essigsäure. Der essigsaure Extrakt wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert, erneut auf dem Wasserbad eingedampft und in dieser Form zur Bestimmung nach VAN OS verwendet. Günstig sind Alkaloidmengen von mindestens 100 μg (Versuche über die Bestimmung kleinerer Mengen sind im Gang). — Eine angenäherte *Abschätzung* (auf etwa ± 10%) ist auch aus Größe und Intensität der Farbzonen möglich.

R. KLOCKMANN.

TH. WIELAND und A. BERG[2] haben an der *Trennung basischer Aminosäuren* im Papierchromatogramm auf die vorteilhafte Verwendung von *Carboxylpapier* hingewiesen. An derartigen Papieren (1—4% Carboxylgehalt) wandern saure und neutrale Aminosäuren in Wasser mit $R_f \sim 1$, basische bleiben am Auftragspunkt zurück. Verwendet man statt Wasser 0,05 m Ammoniumformiatlösung (p_H 9), so steigen zufolge einer zusätzlichen Kationaustauschwirkung z. B. *Arginin, Lysin und Histidin* an 1%igem Carboxylpapier entsprechend einem R_f-Wert von 0,3, 0,5 bzw. 0,72 auf und lassen sich also gut trennen. Ebenso können unter diesen Umständen z. B. *Cysteamin und Histamin* glatt getrennt werden (R_f = 0,45 bzw. 0,16). An carboxylfreiem Papier gelingen diese Trennungen nicht.

Auch auf die *Trennung anorganischer Ionen* an 1%igem Carboxylpapier wird hingewiesen. So lassen sich *Pb, Bi und Hg* in 0,1 m Ammoniumacetatlösung von p_H 3 scharf trennen, *Ag* kann von *Pb* in 0,05 m Ammoniumacetatlösung (p_H 3) und *As, Sb und Sn* können in 0,05 m Ammoniumacetatlösung (p_H 5) voneinander getrennt werden.

Die qualitative und quantitative papierchromatographische Bestimmung der im Urin ausgeschiedenen Aminosäuren gelingt nach R. A. BOISSONNAS und S. LO BIANCO[3] in relativ einfacher Weise nach dem folgenden Verfahren: 250 ml Urin werden während 24 Std bei Raumtemperatur mit 5 mg Urease zersetzt, dann im siedenden Wasserbad durch Absaugen der Dämpfe in 2—3 Std auf 10 ml eingeengt. Die Lösung wird filtriert und nach dem Verfahren von R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. J. P. MARTIN[4] mit einem Anfangsstrom von 1 Amp in 4 bis 5 Std entsalzt. Nachdem die Lösung mit etwa m Natriumhydrogencarbonatlösung gegen Lackmus neutralisiert ist, kann die Chromatographie wie mit Eiweiß-

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **64**, 35 (1945); durch Chemical Abstracts **40**, 4850 (1946). — Vgl. auch A. NISOLI, Dissertation Techn. Hochsch. Zürich (1950).

[2] Angew. Chem. **64**, 418 (1952). Organ.-chem. Inst., Univ. Mainz.

[3] Experientia (Basel) **8**, 425 (1952). Univ. Genf.

[4] Biochemic. J. **41**, 591 (1947).

hydrolysaten[1] ausgeführt werden, am besten in 3 Parallelversuchen mit je 20 μl der Lösung. Die fertigen Chromatogramme dürfen zum Trocknen nicht über 50° C erwärmt werden. Phenol, welches stört, kann durch doppelte vorherige Chromatographie mit Äther herauseluiert werden. Ein trockenes Chromatogramm wird 2 Std bei 100° C gehalten, dann zur Kennzeichnung der Flecken im UV-Licht betrachtet. Es wird anschließend mit Ninhydrinlösung besprüht (400 mg Ninhydrin, 90 ml sek. Butylalkohol, 5 ml wäßrige n Natronlauge und 5 ml 2 n wäßrige Essigsäure), 5 min auf 100° C gehalten und zur endgültigen Kennzeichnung der Lage der Flecken ausgewertet. An Hand dieses Chromatogramms werden auch die beiden übrigen gekennzeichnet, die dann mit 1%iger methanolischer Natronlauge besprüht und 10 min bei 50° C getrocknet werden. Die Flecken werden dann ausgeschnitten und nach R. A. Boissonnas[2] colorimetrisch analysiert. Der Fehler liegt bei $\pm$ 10%. K. Cruse.

Zur Untersuchung des Stoffwechsels von Escherichia coli an Isoleucin und Valin entwickeln H. E. Umbarger und B. Magasanik[3] ein Verfahren, um die α-Ketosäureanalogen dieser Aminosäuren bestimmen zu können. Es wird hauptsächlich die Isolierung von *α-Ketovaleriansäure* und von *α-Keto-β-methyl-n-valeriansäure* in Mischung von anderen Ketosäuren beschrieben. Die R_f-Werte dieser beiden Säuren sind 0,57 und 0,66, die von α-Ketoglutarsäure 0,13. Im allgemeinen wird beobachtet, daß starke organische Säuren, z. B. Ameisen- oder Essigsäure, die R_f-Werte der Ketosäuren vergrößern und daß der Ersatz von n-Butanol durch s-Butanol die R_f-Werte vermindert. Das Elutionsmittel wird hergestellt aus 5 Teilen einer organischen Säure (in diesem Falle Propionsäure) und 95 Teilen s-Butanol. Die Mischung wird mit Wasser gesättigt und soll 3—4 Wochen altern. Es erwies sich notwendig, jede neue Flasche mit Reagenzien auf die Anwesenheit von Peroxyden mit Benzaldehyd und Schwefelsäure zu prüfen. s-Butanol, welches Peroxyd enthielt, wurde verworfen. Die Verf. verwenden die aufsteigende Papierchromatographie auf 40 cm langem zu einem Zylinder gerolltem Filtrierpapier. Trocknen nach 16—18 Std in einem warmen Luftstrom und Besprühen mit einer Lösung von 0,1% Semicarbazid und 0,15% Natriumacetat. Nach dem Trocknen geben sich im UV-Licht die Ketosäuren als dunkle Flecken zu erkennen. Die betreffende Stelle wird ausgeschnitten, zerkleinert und mit 3 ml einer Lösung von 0,025% 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 0,5 n HCl eluiert. Nach Zusatz von 1 ml 40%iger Kalilauge werden die Filterflecken durch einen Baumwollpfropfen abgetrennt. Die Farbe wird bei 435 mμ gemessen. α-Ketoisovaleriansäure gibt eine etwas größere Extinktion als α-Keto-β-methyl-n-valeriansäure. Für 24 μg finden die Autoren eine Extinktion von etwa 0,4. Die Ausbeuten betragen ungefähr 85%; die Autoren betrachten die Feststellung als wesentlichen Fortschritt, daß man die Semicarbazone durch Dinitrophenylhydrazin extrahieren kann. Obschon die Methode verhältnismäßig viel Arbeit erfordert, liegt der Vorteil doch darin, daß nur 0,06—0,09 ml für eine Analyse verbraucht werden. Es erscheint wahrscheinlich, daß andere Ketosäuren mit dieser Methode ebenfalls abgetrennt werden können. Mit ihrer Hilfe können Mutanten von E. coli voneinander unterschieden werden.

Eine Abtrennung von D-Vitamin von anderen Steroiden durch Papierchromatographie, insbesondere die quantitative Bestimmung von 7-Dehydrocholesterin gelingt nach den Angaben von R. B. Davis, J. M. McMahon und G. Kalnitsky[4]

[1] Williams, R., and H. M. Kirby: Science **107**, 481 (1948) oder R. Consden, A. H. Gordon and A. J. P. Martin: Biochemic. J. **38**, 224 (1944); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951); **135**, 59 (1952); **136**, 366 (1952).

[2] Helv. chim. Acta **33**, 1981 (1950); **135**, 209 (1952).

[3] J. Amer. chem. Soc. **74**, 4253 (1952).

[4] J. Amer. chem. Soc. **74**, 4483 (1952).

bei Verwendung von Whatman-Filterpapier Nr. 1, welches mit Quilon imprägniert ist. Quilon ist Stearylchromchlorid. Das Papier wird mit einer 2%igen Lösung getränkt, durch einen Handwringer ausgepreßt und 2 Std bei 100—110° C getrocknet. Es bleibt dann noch 24 Std bei Zimmertemperatur liegen. Bei der Entwicklung mit Methanol-Wasser-Äther in verschiedenen Mischungsverhältnissen oder mit Methanol-Wasser ergaben sich folgende R_f-Werte:

Verbindungen	Lösungen		
	Methanol 65 Wasser 10 Äther 25	Methanol 65 Wasser 20 Äther 20	Methanol 95 Wasser 5
Vitamin D_2 (40 µg) R_f	0,86	0,80	0,91
Vitamin D_3 (40 µg) R_f	0,88	0,76	0,91
Cholesterin (80 µg) R_f	0,52	0,49	0,73
7-Dehydrocholesterin (40 µg) R_f	0,56	0,48	0,67
Ergosterin (30 µg) R_f	0,55	0,43	0,68
Sitosterin (80 µg) R_f	0,55	0,43	0,65

7-Dehydrocholesterin läßt sich bestimmen, wenn man zu 1 ml der Chloroformlösung 10 ml Antimontrichloridreagens gibt und die Absorption im Beckman-Spektrophotometer bei 322 mµ und 3,6 mm Spaltbreite mißt. Es können 2–14 µg/ml bestimmt werden. Es stören weder Cholesterin noch Ergosterin noch Calcipherol. Auf dem Chromatogramm können die Steroidflecken mit $SbCl_3$ in Chloroform entwickelt oder durch Chloroform eluiert werden. K. Hinsberg.

Die chromatographische Trennung und quantitative Bestimmung der bei der Phenol-Formaldehydreaktion entstehenden Mono- und Polymethylolphenole ist nach J. H. Freeman[1] unter Verwendung früher gewonnener Erkenntnisse[2] möglich. An Stelle der optischen, nach Ansicht des Verf. unzureichenden Methode werden die Methode des Messens der Flecken[3] erwähnt und die Wägungsmethode genau beschrieben. Wird die Entwicklung der Tüpfel auf Whatman-Papier Nr. 1 in der früher angegebenen Weise[2] möglichst gleichmäßig durchgeführt (Fleckengröße unter 3 mm, Entfernung der Flecken voneinander 20 mm), ist das Gewicht des Fleckens + Papier ein Maß für die Konzentration der gesuchten Verbindung. Nach der Entwicklung der Flecken bei 25° C (wobei Temperaturschwankungen nicht viel ausmachen) werden 20—40 min, nachdem das Papier trocken geworden ist, die Ränder der Flecken mit einem spitzen Bleistift auf der Rückseite markiert und mit der Schere am Innenrand des Striches ausgeschnitten. Vor der Wägung läßt man die ausgeschnittenen Flecken einige Stunden zur Gewichtsausgleichung an der Luft liegen. Als Vergleich verwendet man Flecken, die mit bekannten Substanzmengen oder Mischungen hergestellt wurden. Wie Tabellen im Orig. zeigen, bestehen zwischen der Meß- und Wägungsmethode keine großen Verschiedenheiten in den Ergebnissen. Die Werte sind bei Anwendung von 10—35 µg jeder Substanz auf etwa ± 5% genau.
H. Kurtenacker.

Ein automatisches UV-Gerät zur Registrierung farbloser Verbindungen auf Papierchromatogrammen und Papier-Elektropherogrammen wird von Y. Hashimoto und I. Mori[4] angegeben (Abb. 1, S. 292). Um die R_f-Werte von UV-absorbierenden Sub-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 2001 (1952). Westinghouse Res. Lab., Pittburgh, Pa. (USA).
[2] Freeman, J. H.: Analyt. Chemistry **24**, 955 (1952); vgl. diese Z. **139**, 214 (1953).
[3] Fisher, R., D. Parsons und G. A. Morrison: Nature (London) **161**, 764 (1948).
[4] Nature (London) **170**, 1024 (1952). College of Pharmacy, Kobe (Japan).

stanzen festzustellen, wird das Papier (*F*) von der Startlinie bis zur Lösungsmittelfront an dem Spalt *S* vorbeibewegt. Für die automatische Papierchromatographie und Papierelektrophorese wird ein monochromatischer Lichtstrahl auf das feststehende Papier projiziert, um während der Entwicklung des Chromatogramms die Lage der *UV*-absorbierenden Substanzen zu registrieren. W. SPERLICH.

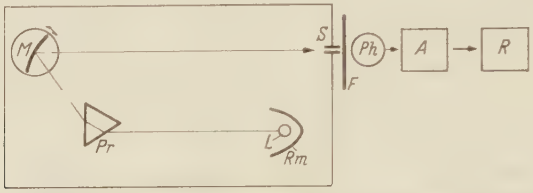

Abb. 1. *Rm* Parabol-Reflektor; *L* Quecksilberlampe; *Pr* Quarzprisma; *M* konkaver Reflektor; *S*, verstellbarer Spalt; *F*, Filtrierpapier; *Ph*, Photoverstärker für *UV*-Licht; *A*, Verstärker; *R*, Registrierapparat.

Papierelektrophorese. *Eine sehr einfache Apparatur zur Papierelektrophorese von Serumeiweiß* wird von J. ENZINGER[1] angegeben. In Anlehnung an F. V. FLYNN und P. DE MAGO[2] wird die Elektrophorese in einer Kunststoffwanne vorgenommen, die in 5 Abteile geteilt ist, wie Abb. 2 zeigt. Vier der Abteile dienen zur Aufnahme der Pufferlösung, die bis zu solcher Höhe eingefüllt wird, daß die Dochtverbindungen benetzt sind und Stromleitung ermöglichen, sobald die beiden mittleren Abteile durch den 35×4 cm großen Papierstreifen verbunden sind, der, über den Glasstab gehängt, sich mit Pufferlösung vollsaugt (1 Std). Als Pufferlösung (p_H 8.6) dient eine Lösung, die 0.05 m (= 10,3 g) diäthylbarbitursaures Natrium und 0.01 m (= 1,84 g) Diäthylbarbitursäure im Liter enthält. Zur Verhinderung von Verdampfungsverlusten wird die Apparatur mit einer Glocke bedeckt. Zur Analyse werden 0,015 ml Serum auf den Giebel des Papierstreifens als 3 cm langer Querstrich sorgfältig aufgetragen, dann wird bei 220 V mit etwa 2 mAmp zwischen den Kohleelektroden 8—9 Std elektrolysiert. In dieser Zeit breitet sich das Pherogramm über etwa 8 cm Streifenlänge aus, wird horizontal 15 min bei 100° C getrocknet und nach H. MICHL wie folgt angefärbt: Mit einer an Neu-Coccin gesättigten Mischung aus 50 ml Äthylalkohol, 25 ml Eisessig und 25 ml Wasser wird 5 min im Bad behandelt, dann 5 min mit 96%igem Äthylalkohol nachgewaschen und schließlich 30 min in einer Lösung aus 50% Äthylalkohol, 40% Wasser und 10% Eisessig „gewässert". Nach abermaligem Behandeln mit Äthylalkohol wird an der Luft getrocknet. Die Anfärbung ist richtig, wenn der proteinfreie Teil des Streifens höchstens schwach rosa gefärbt ist. Zur Analyse wird der Streifen in kleine genau gleiche Teile zerschnitten, die getrennt mit je 5 ml 5%iger Sodalösung extrahiert werden. Mit grünem Filter kann dann der Farbwert, also die Konzentration, colorimetrisch bestimmt werden.

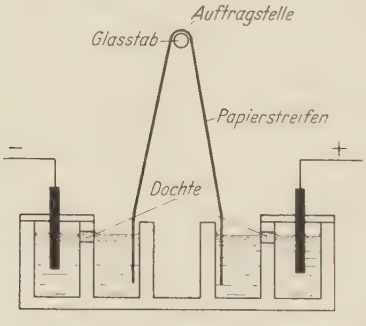

Abb. 2. Papierelektrophorese nach ENZINGER.

[1] Wiener Z. inn. Med. Grenzgebiete **33**, 474 (1952). II. Med. Univ.-Klinik, Wien.
[2] The Lancet, 11. Aug. 1951.

Es wurden im Mittel 67,5% Albumin, 3,1% α_1-Globulin, 4,9% α_2-Globulin, 9,8% β-Globulin und 14,7% γ-Globulin auf ± 5%, bezogen auf die gesamte Proteinfraktion, gefunden. Gleiche Ergebnisse wurden mit transparent gemachten Streifen erzielt. γ-Globulin wandert in Richtung auf die Kathode, was auf Elektroosmose und auf das Wandern des Puffers in gleicher Richtung zurückgeführt wird.

A. B. Anderson[1] bestimmt den *Stickstoff in Proteinfraktionen*, die durch *Elektrophorese* auf Filtrierpapier erhalten wurden, direkt ohne Anfärbung, indem er das Pherogramm bei 110° C trocknet, dann in 5 mm Querstreifen schneidet, diese Streifen einzeln in üblicher Weise mit Schwefelsäure und Selendioxyd behandelt und den entstandenen Ammoniakstickstoff mit Nessler-Reagens colorimetriert. Blindproben sind erforderlich.

W. Grassmann und K. Hannig[2] analysieren *Serumproteine papierelektrophoretisch* in folgender Weise: Ein Filtrierpapierstreifen 4×40 cm (Whatman Nr. 1) wird zunächst mit Veronal-Natriumacetatpufferlösung (29,43 g Veronal-Natrium, 19,43 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ und 180 ml 0,1 n Salzsäure je 3 Liter) getränkt und durch kurzes Auflegen auf Filtrierpapier von überschüssiger Pufferlösung befreit. An der als Querstreifen vorgesehenen Auftragsstelle der Probe wird über die ganze Breite des Papiers mit einem schmalen Filtrierpapierstreifen stärker abgetupft und der ganze Streifen unverzüglich auf einem Rahmen aufgespannt, der in die Elektrophoresekammer eingesetzt werden kann. Mittels Mikropipette werden dann 0,006 ml Serum (etwa 0,4 mg Protein) als 3,5 cm langer Querstreifen möglichst gleichmäßig aufgebracht, ohne daß das Papier verletzt wird. Der Rahmen wird dann in eine völlig verschließbare Kunststoffkammer eingesetzt, in der die Streifenenden in zwei getrennte Bäder tauchen können, die ihrerseits siphonartig durch eine mit Glaswolle gefüllte Öffnung mit den eigentlichen Elektrodenräumen verbunden sind, in welche die Elektroden tauchen und aus denen die Elektrolyseprodukte in die Atmosphäre entweichen können, ohne in den Innenraum der Kammer zu gelangen. Die Kammer ist so bemessen, daß die Elektrophorese zweier Streifen für Serum in 14 Std, für Aminosäuren in 3 Std bei 110 V (am Papier wirksame Spannung von 80 V) und einem Stromfluß von etwa 1 mAmp je Streifen beendet ist. Zur Vermeidung von Verdunstungsfehlern wird die Kammer auf einer Temperatur von 8–12° C gehalten. Nach der Elektrophorese werden die Streifen 1½ Std auf dem Rahmen an Luft getrocknet, dann frei hängend bei 100° C (zur Koagulation der Proteine), anschließend wird 10 min lang unter Bewegen in einer Lösung gefärbt, die aus einer gesättigten Lösung von Amidoschwarz 10 B (Bayer-Werke Leverkusen) in Methanol-Eisessig (9:1) besteht und eine fast 10fach intensivere Anfärbung liefert als Bromphenolblau nach H. D. Cremer und A. Tiselius[3]. In farbstofffreiem Methanol-Eisessig wird nachgewaschen, indem alle 4 Std das Bad erneuert wird, bis kein Farbstoff mehr entzogen wird und die nicht mit Eiweiß beladenen Teile des Papiers höchsten ganz schwach blau gefärbt sind. Zur photometrischen Messung wird das trockene Pherogramm ½ Std in eine Mischung von α-Bromnaphthalin und Paraffinöl mit dem Brechungsindex 1,51 gelegt (eventuell im Vakuum zum blasenfreien Durchtränken des Papiers) und dann blasenfrei zwischen zwei 1 mm starke Glasplatten gelegt. Das nunmehr durchsichtig erscheinende Papier wird millimeterweise über einen 1 mm breiten und 38 mm langen Lichtspalt gezogen, so daß die durch die verschiedene Anfärbung veränderte Licht-

[1] Biochemic. J. **52** (Proc.) X (1952). Biochem. Lab., North Middlesex Hospital, London.

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952). Forsch.stelle Eiweiß, Leder, Max-Planck-Ges., Regensburg.

[3] Biochem. Z. **320**, 273 (1950).

durchlässigkeit an einer gegenüber befindlichen Photozelle gemessen werden kann. Die ermittelten Extinktionen werden gegen den Weg des Streifens aufgetragen, die Kurven werden planimetriert.

Sofern die Proben derart bemessen bleiben, daß Extinktionen über 0,7 nicht auftreten, beträgt die mittlere Fehlergrenze, an 25 Seren in 78 Einzelmessungen bestimmt, für *Albumin* und für *γ-Globulin* $\pm 1{,}2\%$, für *α_1-Globulin* $\pm 0{,}6\%$, für α_2- und *β-Globulin* $\pm 0{,}7\%$, entsprechend $\pm 4{,}2$, $\pm 2{,}1$ und $-2{,}5$ μg. Eine kritische Betrachtung lehrt, daß Elektrophorese, Anfärbung und Papierinhomogenitäten die Hälfte bis zu zwei Drittel der Fehlergrenze ausmachen.

Eichkurven mit reinem Albumin bzw. Globulin ergaben lineare Proportionalität von Extinktion und Menge bis zu 0,25 mg, darüber hinaus ist die Verwendung von Eichkurven geboten. Im Vergleich zu Serumbestimmungen nach Tiselius liegen die Ergebnisse bei γ-Globulin in der Regel etwas höher, bei β-Globulin dagegen zu niedrig (was auf einen Gehalt an Lipoidkomponenten zurückgeführt werden kann). Albumin- und α-Globulingehalt stimmen gut überein.

Zur Unterscheidung von Serumprotein, Serumglobulin und ACTH haben K. Takeda, H. Otsuka und T. Kimura[1] eine einfache *Elektrophoreseapparatur* benutzt, die sich an die Vorschriften von E. L. Durrum[2] und H. D. Cremer u. A. Tiselius[3] anlehnt. Ein Filtrierpapierstreifen (2 × 20 cm), der mit Barbitursäurepufferlösung (p_H 8,2) getränkt ist, wird nach Auftragen der Probe zwischen 2 Glasplatten (10 × 15 cm) gelegt. Man läßt die freien Enden in getrennte Tröge tauchen und elektrolysiert (300—400 V).

α_2-, β- und γ-Globulin lassen sich auf diese Weise gut trennen. α_1-Globulin wandert zusammen mit Albumin. Die Methode der Identifizierung der Flecken geht aus der Zusammenfassung nicht hervor[4].

Die Trennung von Zuckergemischen durch kombinierte Elektrophorese und Papierchromatographie gelingt nach F. Micheel und F.-P. van de Kamp[5] in folgender Weise: Das Zuckergemisch, z. B. ein Gemisch von Cellobiose, l-Rhamnose, d-Mannose und d-Glucose, wird in 0,0333 m Borsäure gelöst, die Lösung wird mit Natronlauge auf den p_H-Wert 9,2 gebracht, bei dem noch keine Epimerisierung der Zucker beobachtbar ist, und dann wird nach Grassmann und Hannig[6] nach der Absinkmethode auf Filtrierpapier im horizontalen elektrischen Feld die Elektrophorese so ausgeführt, daß etwas über 20 Fraktionen ablaufen (Durchsatz 50—60 mg Gemisch pro Tag). Die Fraktionen werden durch Wofatit 4 vom Natrium und durch Abdampfen mit absolutem Methanol von der Borsäure befreit und dann zur Prüfung auf Reinheit und zwecks Identifizierung in üblicher Weise auf Whatman-Papier Nr. 4 mit Butanol-Pyridin-Wasser (3:1:1) 24 Std chromatographiert. Mit Anilinphthalat angefärbt werden die Zucker dann leicht durch Vergleich an mitlaufenden Standardproben identifiziert. Die Vorschaltung der Elektrophorese als Anreicherungsverfahren ist besonders deutlich wirksam bei der Bestimmung von d-Glucose neben Fructose im Inulin. Werden 500 mg Inulin 2 Tage bei 38° C mit

[1] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1055 (1952) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Res. Lab., Shionogi & Co., Ltd., Imafuku, Amagasaki, Hyogo.

[2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 2943 (1950).

[3] Biochem. Z. **320**, 273 (1950).

[4] Anm. d. Ref.: Man vgl. auch das vorhergehende Referat W. Grassmann und K. Hannig.

[5] Angew. Chem. **64**, 607 (1952). Organ.-chem. Inst., Univ. Münster.

[6] Naturwissenschaften **37**, 397 (1950); **38**, 200 (1951).

50 ml 0,1 n Salzsäure behandelt, wird die Salzsäure durch Anionaustauscher entfernt, die Lösung im Vakuum eingedampft und dann die Elektrophorese in Boratpufferlösung ausgeführt[1], so liefert die anschließende papierchromatographische Untersuchung so eindeutige Ergebnisse, daß aus der Fleckengröße der Glucose in den verschiedenen Fraktionen ein Glucosegehalt des Inulins von 5% berechnet werden kann. K. Cruse.

Ein interessantes Gerät zur Ermittlung der Normalität von Titerlösungen aus ihrer Leitfähigkeit haben R. H. Müller und A. M. Vogel[2] konstruiert und an Kaliumchlorid- und Kaliumdichromatlösungen geprüft. Es arbeitet unabhängig von der Temperatur und gestattet die Ablesung einer Normalität zwischen 0,09 und 0,11 bei Temperaturen von 18 –33° C direkt an einer Linearskala mit einer Genauigkeit von 1,6 Promille. Das Gerät stellt eine Wheatstonesche Brückenschaltung dar, die in einem Zweig die Meßzelle, im zweiten einen auf die Leitfähigkeit der Lösung abstimmbaren Widerstand enthält, der aus einem Thermistor (Typ 25 A der Western Electric Co.) in Reihe mit einem Festwiderstand besteht, und die beide durch einen zweiten Festwiderstand überbrückt sind. Sind die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände der Lösungen bekannt (sie wurden für Kaliumchloridlösung zu

$$R_T = R_{291,16}(1 + 0{,}00075266 \cdot e^{2415{,}10/T})/4{,}0127$$

und für Kaliumdichromatlösung zu

$$R_T = R_{291,16}(1 + 0{,}00066346 \cdot e^{2428{,}13/T})/3{,}7767$$

bestimmt) und wird die Abhängigkeit des Thermistorwiderstands von der Temperatur berücksichtigt, die

$$\log\left(\frac{R_T}{R_o} - 0{,}02\right) = -5{,}55526 - 1654.795/T \text{ mit } R_o = 336{,}10\ \Omega \text{ für } 297{,}41°\ K$$

beträgt, so können die Festwiderstände entsprechend der erforderlichen Temperaturkompensation berechnet und für jeden Elektrolyten eingestellt werden.

Die aus Polyäthylen gefertigte Meßzelle enthält auch den Thermistor, so daß dieser stets die Temperatur der Lösung annimmt. Die Zuleitungen sind sorgfältig abgeschirmt, als Nullanzeiger dient die von R. L. Garman und G. F. Kinney[3] angegebene Schaltung. Im einzelnen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. K. Cruse.

Die Grundlagen der potentiometrischen r_H-Messung bespricht V. Kordatzki[4] in einem eingehenden Sammelreferat. Unter Angabe von 20 Literaturstellen werden das Wesen der Oxydoreduktion, die Oxydations-Reduktionspotentiale, der r_H-Wert, die Voraussetzung für praktische Messungen von Redoxsystemen, der Aufbau von r_H-Meßketten, das Elektrodenmaterial der Meßelektrode, die Behandlung der Meßelektroden, der Einfluß des Sauerstoffs und seine Entfernung, die Bezugselektrode und die Potentialbestimmung besprochen. H. Kurtenacker.

Über die Empfindlichkeit von analytischen Reaktionen und die Spezifität neuer organischer Reagenzien berichtet J. Gillis[5] unter Zusammenfassung früherer

---

[1] Fructose wandert schneller als Glucose, entgegen den Angaben von Consden u. Stanier, Nature (London) **169**, 783 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1590 (1952). Washington Square College Arts Sciences, New York Univ., New York.

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 319 (1935).

[4] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 43 (1953).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 97 (1953). Univ. Gent (Belgien).

Veröffentlichungen[1]. Der erste Teil des Berichtes betrifft die Definition und die graphische Darstellung der Empfindlichkeit analytischer Nachweise, auf deren praktische Bedeutung in Beispielen hingewiesen wird (Nachweis von Verunreinigungen im Kochsalz, halbquantitative Bestimmung von Ni und Cr in Stählen). Von neuen organischen Reagenzien werden zuerst Fluoronderivate behandelt, unter denen das Methylfluoron ein spezifisches Reagens auf Antimon, das Phenylfluoron ein spezifisches Reagens zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Germanium bilden. Weiter wird auf Diaminobenzidin als spezifischem Selenreagens hingewiesen. Sehr ausführlich werden die für Eisen und Kupfer(I) spezifischen Derivate von α,α'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin behandelt. In Zukunft wird man nach Meinung des Verf. die besten analytischen Reagenzien auf Grund der Kenntnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften gewisser charakteristischer Gruppierungen in den organischen Verbindungen voraussagen und auswählen können. A. Kurtenackzr.

Eine neue Theorie der Säuren und Basen schlägt J. A. Gautier[2] an Stelle der Brönstedschen Theorie vor. Die Stärke der Säuren und Basen hängt danach von ihrer Fähigkeit ab, ein Proton abzugeben oder aufzunehmen und außerdem von der Art des Lösungsmittels. Dieses beeinflußt die Säure- und Basenstärke wiederum einerseits durch seine Dielektrizitätskonstante, andererseits durch seinen „prototropischen" Charakter, das heißt durch seine Affinität für das Proton. Der dielektrische Effekt ist vorherrschend bei Lösungsmitteln, die dem Wasser in bezug auf prototropischen Charakter ähnlich sind, z. B. bei Alkohol. Säuren und Basen erscheinen in diesen Lösungsmitteln schwächer als in Wasser entsprechend den kleineren Dielektrizitätskonstanten der organischen Flüssigkeiten. Der prototropische Effekt ist vorherrschend bei sauren oder basischen Lösungsmitteln. In Eisessig z. B. erscheinen Säuren schwächer, Basen viel stärker als in Wasser. Man kann daher Stoffe, die in Wasser sehr schwache Basen sind, in Eisessig als starke Basen scharf titrieren, wenn man als Maßflüssigkeit die stärkste Säure, nämlich Perchlorsäure benutzt. In basischen Lösungsmitteln, z. B. in Piperidin liegen die Verhältnisse umgekehrt. An Hand der Literatur werden Anwendungsbeispiele angeführt[3], welche die Brauchbarkeit der Theorie erweisen. A. Kurtenacker.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Eine neue Ausführungsform der gravimetrischen Mikro-C-H-Bestimmung wird von G. Kainz[4] angegeben. Sie ist durch Verwendung von metallischem Kupfer zur Entfernung der Stickstoffoxyde und von Luft als Verbrennungsgas gekennzeichnet.

[1] Gillis, J., Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 151 (1951); **38**, 50, 381 (1951); Gillis, J., J. Hoste und A. Claeys, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 291, 302, (1947); Cluley, H. J., Analyst (London) **76**,523 (1951); Hoste, J., Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 402 (1948); **4**, 23 (1950); Hoste, J., A. Heiremans und J. Gillis, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36 37**, 349 (1951); vgl. diese Z. **130**, 256, 260 (1949/50); **132**, 50 (1951); **134**, 201 (1951 52); **135**, 297, 365 (1952); **138**, 427 (1953).

[2] Chim. analytique **35**, 31 (1953). Faculté de Pharm., Paris.

[3] Vgl. u. a. diese Z. **137**, 213, 217 (1953); **138**, 55 (1953); **140**, 50 (1953).

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 166 (1952). II. Chem. Lab., Univ. Wien.

Auf diese Weise wird die Kupferschicht nur sehr wenig beansprucht, wie Analysen von mehr als 1000 Verbindungen gezeigt haben. Eine 7 cm lange Schicht reicht für 12 Bestimmungen (eine Tagesserie) aus. Ihre Regenerierung vor Beginn einer neuen Serie wird durch 10 min langes Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 500° C bewirkt. Um den Kupfergrieß aktiv zu erhalten, wird Quarzgrieß gleicher Korngröße beigemischt, der das Sintern verhindert. Der Gebrauch von Kupfer statt Bleidioxyd erhöht die Genauigkeit der Analysenwerte. Die Fehlergrenze für Wasserstoff beträgt 0,10%, für Kohlenstoff 0,15%. Blindanalysen sind nicht notwendig. Die zur Durchführung der Analyse dienende Apparatur, die bereits früher[1] kurz beschrieben worden ist, wird nochmals ausführlich erläutert. H. Freytag.

Ein neues Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in organischen Verbindungen beschreiben M. O. Koršun und N. S. Ševeleva[2]. Man verbrennt 4—7 mg der Proben, die außer den genannten Elementen noch Sauerstoff und Stickstoff enthalten können, bei 950° C ohne Pt-Kontakt in einem O_2-Strom von 30—40 ml je Minute. Die Verbrennung erfolgt in einem 365 mm langen Quarzrohr, wobei die Länge der Verbrennungszone 100 mm beträgt. Die Verbrennungsprodukte werden in entsprechenden Adsorptionsmitteln aufgefangen. Schwefeloxyde in einer speziellen Apparatur über 2,5—3,5 g dünnen Silberstreifen bei 650—800° C unter Bildung von Silbersulfat[3]. Die angeführte Silbermenge ist ausreichend für 25—30 Schwefelbestimmungen. Anschließend erfolgt die Absorption von H_2O in Anhydron und von CO_2 in Ascarit. Enthält die Substanz gleichzeitig Halogene und Schwefel, so ist die Einzelbestimmung dieser Elemente nach der obigen Methode nicht möglich. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,2—0,3%. A. Trofimow.

Die Methoden zur Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel diskutieren R. Springer und K.-E. Quentin[4] und empfehlen für die Schwefelbestimmung in Arzneimitteln den oxydativen Aufschluß mit KOH-KNO_3 und die anschließende Bestimmung des entstandenen Sulfats als Bariumsulfat. Außerdem geben sie eine Mikroschnellmethode für schwefelreiche Substanzen (> 10% S) an, bei der nach dem Aufschluß mit metallischem Kalium die entstandenen Sulfid-Ionen als Cadmiumsulfid abgetrennt und jodometrisch bestimmt werden. H. Sperlich.

Stickstoffbestimmung. *Die Mikrogrammbestimmung* nach Kjeldahl in zugeschmolzenen Aufschlußröhrchen erfolgt nach B. W. Grunbaum, F. L. Schaffer und P. L. Kirk[5] mittels eines Verfahrens, in dem die Aufschlußtechnik von L. M. White und M. C. Long[6] mit der neuen Diffusionsmethodik von D. Brüel, H. Holter, K. Linderstrom-Lang und K. Rozits[7] kombiniert wird. Das in Borsäure aufgefangene Ammoniak wird mit Salzsäure titriert.

Die flüssigen Proben, 1—15 μg N entsprechend, werden mit einer durch Desicote (Siliconpräparat) unbenetzbar gemachten Pipette auf den Boden des Aufschlußröhrchens gebracht und im Vakuumexsiccator eingedampft. Dem Trockenrückstand oder den Einwaagen von festen Proben fügt man 10 μl konzentrierte Schwefelsäure

[1] Kainz, G., Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **35**, 569 (1950); vgl. diese Z. **134**, 368 (1951/52).

[2] Ž. anal. Chim. **7**, 104 (1952) [Russisch]. Inst. organ. Chem., Akad. d. Wiss., Moskau.

[3] Vgl. M. O. Koršun, Ž. anal. Chim. **7**, 101 (1952); vgl. diese Z. **138**, 68 (1953).

[4] Arch. Pharmaz. **285**, 471 (1952). Univ. München.

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1487 (1952). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **23**, 363 (1951); vgl. diese Z. **135**, 450 (1952).

[7] C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **25**, 289 (1946).

zu. Die offenen Enden der Aufschlußröhrchen aus Borsilicatglas (45 mm lang, 7 mm äußerer Durchmesser) werden hierauf im Gebläse auf Weißglut erhitzt und mit einer heißen Zange zusammengedrückt. Das verschmolzene Ende wird in der Gasflamme kurz gekühlt, um Spannungen zu vermeiden. Die Schwefelsäure schleudert man mit

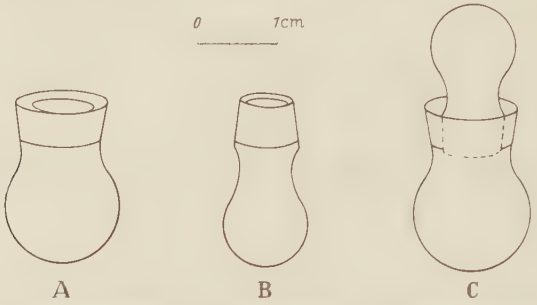

Abb. 1. *A* Diffusionskölbchen; *B* Titrationskölbchen; *C* Zusammengesetztes Gefäß.

jähem Ruck auf den Boden des zugeschmolzenen Röhrchens, das man dann im Messingblock im Ofen auf 450° C, aber nicht über 470° C erhitzt. Nach 30 min zentrifugiert man die noch heißen Röhrchen, wodurch sie auskühlen und die Schwefelsäure auf den Gefäßboden gebracht wird. Mit einer Feile wird das Röhrchen angeritzt und in 2 Teile zerbrochen, die bei 90° C im Trockenschrank belassen werden.

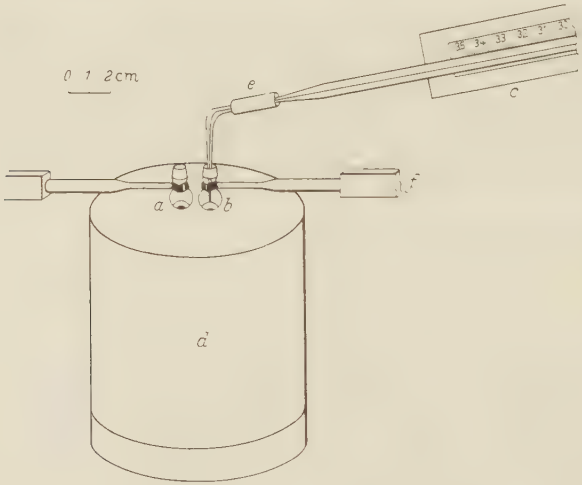

Abb. 2. Vorrichtung zur Titration auf dem magnetischen Rührgerät mit der Vergleichslösung. *a* Vergleichskölbchen; *b* Titrationskölbchen; *c* Bürette; *d* magnetisches Rührgerät; *e* Gummiverbindung zur Bürette; *f* Manipulatorenklemme.

Dabei entweichen gebildetes Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Mit unbenetzbarer Pipette bringt man die Aufschlußflüssigkeit in den unteren Kolben des Diffusionsgefäßes (Abb. 1) und spült mit 50 μl Wasser nach. In die Lösung führt man ein 5 mm-Rührstäbchen ein und verfährt dann nach der an sich bekannten Diffusionsmethodik. Mit einer Injektionsspritze versetzt man die Säurelösung mit dem 2- bis 2,5fachen Alkaliüberschuß, ohne die Glaswand zu berühren, und setzt dann sofort

das obere (Titrations-) Kölbchen auf. Unter konstantem magnetischem Rühren läßt man 90 min lang das freigewordene Ammoniak in die 2%ige Borsäurelösung, der der Mischindicator nach T. S. Ma und G. Zuazaga[1] zugesetzt ist, diffundieren. Die Borsäurelösung wird in das Titrationskölbchen zentrifugiert und das Ammoniumborat mit 0,01 und 0,02 n Salzsäure titriert (Abb. 2). Der Farbumschlag wird mit dem mit einem anderen gleichen Borsäurelösungsanteil erhaltenen verglichen. Ebenso wird eine Blindprobe ausgeführt. Die Ergebnisse sind sehr gut, der Standardfehler beträgt (bei den untersuchten Verbindungen) bis zu 0,05 μg. H. Freytag.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl versagt bekanntlich in Fällen, wo nicht aller Stickstoff zu Ammoniak reduziert wird, sondern ein Teil als Element entweicht. Um den Kjeldahl-Aufschluß allgemein anwendbar zu machen, hat F. Zinneke[2] zwei Verfahren ausgearbeitet. Bei dem ersten wird wie üblich mit Schwefelsäure und Quecksilber-Selenkatalysator aufgeschlossen. Die dabei entstehenden Gase entweichen aber nicht sofort ins Freie, sondern etwa darin enthaltener elementarer Stickstoff wird nach Reinigung in einem normalen Azotometer aufgefangen, gemessen und dem in der Aufschlußflüssigkeit bestimmten Ammoniakstickstoff hinzugerechnet. Bei dem zweiten Verfahren setzt man von Anfang an der Aufschlußmischung etwas Platinmohr hinzu, wodurch das zunächst gebildete Ammoniumsulfat schnell und vollständig zu elementarem Stickstoff zersetzt wird. Der gesamte Stickstoff wird hierbei gasvolumetrisch bestimmt. Zur Durchführung beider Verfahren hat der Verfasser die in Abb. 3 wiedergegebene Apparatur entwickelt.

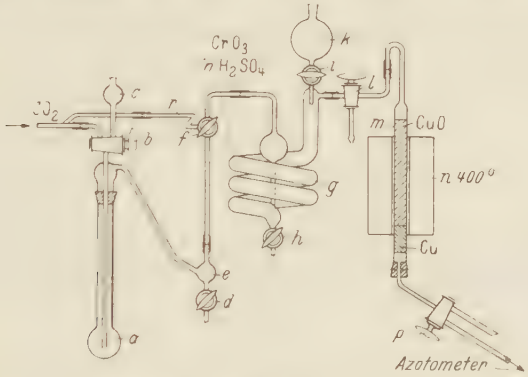

Abb. 3. Apparat zur allgemein anwendbaren Kjeldahl-Methode. *a* Reaktionskölbchen; *c* Einfülltrichter; *e* Vorlage; *g* Spiralwäscher; *k* Einfülltrichter für CrO_3; *m* Kupferoxydrohr; *n* elektr. Heizung; *r* Nebenleitung; *b*, *d*, *f*, *h*, *i*, *l*, *p* Hähne.

Nachdem Substanz und Katalysator in *a* eingefüllt sind, wird die Apparatur mit Kohlendioxyd durchgespült. Aus *c* fügt man Schwefelsäure hinzu und schließt wie üblich auf. Das gebildete Gas wird in der Spiralvorlage *g* mit einer Lösung von 200 g CrO_3 in 500 ml 25%iger Schwefelsäure gewaschen. Dabei wird Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydiert und absorbiert. An Stelle von *g* kann man ein mit Bleidioxydkörnern gefülltes und gut gekühltes U-Rohr benutzen. Kohlenoxyd wird in dem nachgeschalteten, mit Kupferoxyd und etwas metallischem Kupfer gefüllten und auf 400° C erhitzten Rohr *m* zu Kohlendioxyd oxydiert. — Wie Beleganalysen zeigen, wird ohne Platinmohr aus Hydrazin-, Azo- und Nitroverbindungen in den meisten Fällen ein erheblicher Teil des Stickstoffes in elementarer Form frei. F. Neumann.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 280 (1942).
[2] Angew. Chem. **64**, 220 (1952). Bayerwerk, Leverkusen.

Im Anschluß an die KJELDAHLisierung läßt sich *Stickstoff* statt durch Titration auch ohne Verwendung von Standardlösungen bestimmen, wenn — wie L. APPLETON[1] gezeigt hat — das entwickelte Ammoniak in Borsäure absorbiert und die dadurch verursachte Leitfähigkeitsänderung gemessen wird. - Man verwendet einfach eine 4%ige Borsäure als Vorlage, deren Leitfähigkeit mit üblicher Elektrodenanordnung und mit üblichen Meßbrücken gemessen wird, da der Widerstand sich bei Zellkonstanten von 0,1 bis 2 cm^{-1} zwischen 0,2 und 250000 Ohm bewegt. Es wird mit einer Eichkurve verglichen, die durch Destillation von Ammoniumoxalat (0,05—0,1 g NH_3, entspr. 0,1—0,2 g/l) und Auffüllen des Destillats, das in Borsäure aufgefangen ist, auf stets 100 ml gewonnen wird, oder die aus Ammoniumpentaboratoktahydrat mit entsprechenden Borsäurezusätzen direkt aufgestellt wird. - Wenn die Meßtemperatur t ° C von der Eichtemperatur (20° C) abweicht, kann der Widerstand nach der Beziehung

$$R_{20} = R_t[1 + 0{,}02\ (t - 20)]$$

korrigiert werden. Das Verfahren hat sich bei Stahlanalysen (< 0,005% N) sowie bei der Bestimmung des N-Gehalts in Abwässern, Weizen, Geflügelfutter u. a. m. gut bewährt. K. CRUSE.

Halogenbestimmung. *Die Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen* durch trockene Verbrennung wird von W. KIRSTEN[2] so durchgeführt, daß er den überschüssigen Sauerstoff und die Verbrennungsprodukte mit Wasserstoff reagieren läßt, wobei sich dann die gebildeten Halogenwasserstoffe im entstandenen Wasser lösen. Das hierzu erforderliche Gerät ist aus Abb. 1 zu ersehen. Man läßt einige Minuten lang Sauerstoff durch A in die Verbrennungsröhre und Wasserstoff durch B strömen, um die Apparatur mit den reinen Gasen zu füllen. Der Stopfen C

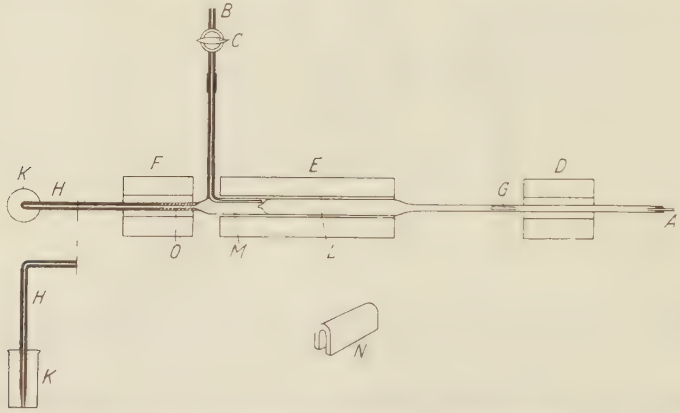

Abb. 1. Verbrennungseinrichtung zur Halogenbestimmung in organischen Verbindungen nach KIRSTEN.

wird geschlossen und die elektrischen Öfen werden angeheizt. Der Ofen D zur Erhitzung der Probe wird auf 700° C, der Verbrennungs- und Hydrierungsofen E auf 850° C und der Ofen F auf 550° C gebracht. Dann wird das Schiffchen G mit der Probe durch A eingeführt und C geöffnet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffstromes wird so geregelt, daß fast der gesamte Wasserstoff mit Sauerstoff reagiert und kaum Gas durch die Capillare H gelangt. In den Becher K gibt

[1] Chemist.-Analyst **42**, 4 (1953). Allentown Testing Lab., Allentown, Pa. (USA).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 170 (1952). Univ. Uppsala, Schweden.

man 1 Tropfen Natronlauge, um Verlusten an Halogen durch Verflüchtigung vorzubeugen. Ofen *D* wird über das Rohr gezogen und der Bewegungsmotor angelassen. Die Verbrennung der Probe erfolgt bei *L*. Im Abschnitt *M* werden alle Halogene zu Halogenwasserstoffen reduziert, die sofort vom gebildeten Wasser absorbiert und durch *H* langsam fortgeführt werden. Geringe Mengen von Ammoniumhalogeniden schlagen sich am Ausgang von *H* nieder. Nach beendeter Verbrennung wird *F* zurückgeschoben und der Kupferkübler *N* auf diesen Teil von *H* gegeben. Im Abschnitt *O* wird nun der Wasserdampf kondensiert und wäscht die dort abgesetzten Ammoniumsalze ab. Der Teil *O* besteht aus undurchsichtigem Quarz. Der Becher *K* wird gesenkt, das Ende von *H* mit 1 Tropfen Wasser abgespült. Mittels geeigneter Ultramikrobürette kann das Halogenid unmittelbar im Becher titriert werden. *C* wird geschlossen und die nächste Einwaage kann nun analysiert werden. Stickstoff stört bei der Analyse nicht. Schwefel verursacht Bildung kleiner Sulfidmengen, die vor der Halogenidtitration durch Kochen mit 1 Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxydlösung ausgeschaltet werden. H. Freytag.

R. Lévy[1] hat sein *potentiometrisches Verfahren zur Schnellbestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen* — Verbrennen der Substanz in der Parr-Bombe mit Natriumperoxyd[2] — auf die mikroanalytische Bestimmung von Chlor-Ionen neben Brom-Ionen ausgedehnt. Wird Bromid unter den früher angegebenen Standardbedingungen mit 0,002 n Silbernitratlösung titriert, so ist der Silbernitratverbrauch bei Anwesenheit von mehr als 10^{-5} Äquivalenten Chlorid stets zu hoch. Dieser Mehrverbrauch ε hängt allein von den Halogengehalten ab und ist gut reproduzierbar. Es wird daher eine empirisch ermittelte Beziehung angegeben, die es gestattet, bei konstanter verwendeter Natriumperoxydmenge (3 g), bei stets gleichem Titrationsvolumen von 200 ml und bei einem Bromidgehalt der Probe zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-4}$ Äquivalenten und einem Chloridgehalt von 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-4}$ Äquivalenten, den wahren Halogengehalt aus einer Titration des Gesamthalogengehalts an einer 10 mg-Probe und einer Bromidtitration an 2—5 mg Probe zu berechnen. Danach ist bei einem Verbrauch von q ml 0,01 n Silbernitratlösung bei einer Einwaage von μ_1 mg für die Gesamtgehaltsbestimmung und einem Verbrauch von m' ml 0,002 n Silbernitratlösung bei der Bromidtitration einer Probe von μ_2 mg bei Anwesenheit von einer Chloridmenge, die n — 0,5—1,0 ml 0,002 n Silbernitratlösung entspricht[3], die Abweichung vom tatsächlich vorhandenen Bromidgehalt

$$\varepsilon_3 = (\mathrm{n} - 0{,}5) \times [0{,}432 \log (3 + m') - 0{,}216]$$

und bei einer Chloridmenge, die zwischen 1 und 10 ml 0,002 n Silbernitratlösung liegt,

$$\varepsilon_1 = (0{,}072\,\mathrm{n} + 0{,}144) \times \log (3 + m') - (0{,}020\,\mathrm{n} + 0{,}088).$$

Die Genauigkeit entspricht der einer Bestimmung reiner Br$^-$- oder Cl$^-$-Lösung nach dem gleichen Verfahren. K. Cruse.

Für die Mikrohalogenbestimmung in organischem Material nach dem Peroxydaufschluß entwickelten G. Kainz und A. Resch[4] ein Titrationsverfahren, das im Gegensatz zu den bekannten Verfahren auch in großem Titrationsvolumen und bei

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 882 (1952).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 741 (1951); vgl. diese Z. **134**, 375 (1951/52); siehe auch C. R. Acad. Sci. (Paris) **230**, 1958 (1950); vgl. diese Z. **132**, 305 (1951).

[3] $n = 5\,(\mu_2/\mu_1)\,q - m' + \varepsilon$.

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 292 (1952). Univ. Wien.

hoher Salzkonzentration scharfe Werte liefert. Man fällt das zu bestimmende Halogenid mit gestellter Silbernitratlösung und titriert den Silber-Ionenüberschuß mit Jodidlösung unter Verwendung von Jod und Stärke als Indicatoren zurück. Der erste Jodidüberschuß ermöglicht den Eintritt der Jod-Stärkereaktion, ruft also intensive Blaufärbung hervor. Oxydations- und Reduktionsmittel wirken störend. Vorhandenes Wasserstoffperoxyd wird zum größten Teil durch Kochen der alkalischen Lösung zerstört, der Rest durch Sulfit beseitigt. Der Sulfitüberschuß wird durch Kochen der angesäuerten Lösung entfernt. Zur Zerstörung von salpetriger Säure dient Harnstoff. — *Ausführung.* Der Aufschluß der organischen Substanz mit Natriumperoxyd erfolgt im wesentlichen nach B. Wurzschmitt[1]. Die Lösung der erhaltenen Schmelze in Wasser überführt man in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, kocht 10 min, wobei das Flüssigkeitsvolumen auf etwa 10 ml eingeengt werden soll und fügt 10 Tropfen 10%iger Natriumsulfitlösung und nach dem Abkühlen etwa 0,1 g Harnstoff zu. Hierauf neutralisiert man unter Kühlen mit halogenfreier Salpetersäure (1:2) gegen Phenolphthalein, übersäuert mit 2 ml dieser Säure, läßt sofort eine überschüssige, gemessene Menge 0,01 n $AgNO_3$-Lösung zufließen, kocht 2—3 min und kühlt ab. Man filtriert nun unter Saugen[2], wäscht dreimal mit wenig kaltem Wasser und versetzt das klare Filtrat, dessen Volumen 30—40 ml betragen soll, mit 1 ml Stärkelösung und für je 10 ml Flüssigkeit mit 2 Tr. 0,08 n alkoholischer Jodlösung. Schließlich titriert man mit 0,01 n Kaliumjodidlösung bis zum scharfen Umschlag von gelb auf blau. Der Titer der KJ-Lösung wird gegen die 0,01 n $AgNO_3$-Lösung eingestellt. Ein Blindwert, der mit den gleichen Mengen an Reagenzien ermittelt wird, ist bei der Berechnung zu berücksichtigen (Natriumperoxyd ist fast stets halogenhaltig). H. Zellner.

Die mercurimetrische Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen, die als Modifikation der Pregl'schen Methode von M. Jurecek[3] bereits veröffentlicht worden ist, wurde von diesem Autor gemeinsam mit M. Večeřa[4] verbessert durch Anwendung von Diphenylcarbazon als Indicator. Besser als 0,01 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung eignet sich eine 0,01 n $Hg(ClO_4)_2$-Lösung. Man erhält sie durch Auflösen von 1,85 g HgO in 4 ml 30%iger Perchlorsäure (D. 1,20) unter Erwärmen, Verdünnen mit Wasser, Filtrieren und Ergänzung des Filtrats auf 1 l mit bidestilliertem Wasser. Die Einstellung erfolgt mit Hilfe von reinen NaCl- und KBr-Lösungen. Zur Absorption ist eine halogenfreie 5%ige Wasserstoffperoxydlösung erforderlich. Nachdem man die Probe in üblicher Weise im Sauerstoffstrom verbrannt hat, spült man die Röhre mit 10 ml bidestilliertem Wasser in den Titrationskolben (50 ml), fügt ein Pt-Tetraederchen zu und verkocht das Wasserstoffperoxyd. Man läßt auskühlen, setzt 0,6 ml 0,1 n Salpetersäure und 0,16 ml Indicator (1%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung) zu und titriert tropfenweise mit 0,01 n Hg(II)-nitrat- oder Hg(II)-perchloratlösung. Die ursprüngliche Gelbfärbung wird kurz vor dem Titrationsende rötlich, im Äquivalenzpunkt intensiv violett. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit 10 ml bidestilliertem Wasser, 0,6 ml 0,1 n Salpetersäure und 0,16 ml Indicator ausgeführt. Der Blindwert soll 0,03—0,05 ml 0,01 n Hg(II)-perchloratlösung betragen.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 769 (1951); Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 (1950); vgl. diese Z. **132**, 305 (1951); **134**, 372 (1951/52).

[2] Vgl. G. Kainz und A. Resch, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 1 (1952); vgl. diese Z. **138**, 285 (1953).

[3] Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **7**, 316 (1935).

[4] Chem. Listy **46**, 620 (1952) [Tschechisch]. Behördl. autoris. Kontroll- u. Prüfungsinst., Pardubice-Rybitví.

Die Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen nach dem Verfahren von F. Vieböck[1] wurde durch Abänderung der Apparatur von A. J. Nutten[2] verbessert. Das neue aus Pyrexglas hergestellte Gerät (Abb. 2) besteht aus dem Reaktionskolben und dem Absorptionsgefäß, die durch B 14-Glasschliff miteinander verbunden sind. Der Reaktionskolben besitzt ein Fassungsvermögen von 5 ml. An die in das Absorptionsgefäß führende Glasröhre ist eine dickwandige 1 mm-Capillare angeschmolzen, deren Spitze noch dünner (auf 0,5 mm Durchmesser) ausgezogen ist. Das Absorptionsgefäß ist durch zwei Glasscheiben in drei Abschnitte unterteilt. Die Scheiben haben für die Capillare in der Mitte Öffnungen. Sie dienen als Luftschleuse. Füllung mit Flüssigkeit erfolgt durch das Rohr am Boden der

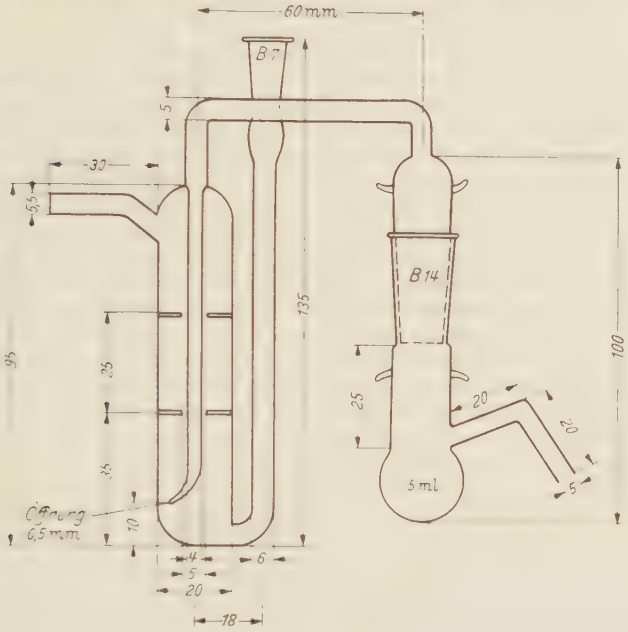

Abb. 2. Apparat zur Cl- und Br-Bestimmung in organischen Verbindungen nach Nutten.

Absorptionsgefäße, dem Capillaraustritt entgegengesetzt. Als Heizvorrichtung (150 W, 230 V) dient ein Duraluminiumblock, der an der Oberfläche mit drei Vertiefungen zur Unterbringung der Reaktionskolben und einer schmäleren Vertiefung zur Aufnahme des Thermometers versehen ist. Die Ausführung der Bestimmung findet nach Vieböck statt. Man oxydiert also die organische Substanz mit einer Lösung von Kaliumdichromat in konzentrierter Schwefelsäure in Anwesenheit von Silbersulfat. Die bestgeeignete Zersetzungstemperatur liegt nach Nutten zwischen 120 und 140° C, doch werden auch bei 165° C gute Resultate erhalten. Das entstandene Halogen wird durch einen von CO_2 und H_2O befreiten Luftstrom (1 Blase je Sekunde) in das mit Wasserstoffperoxyd beschickte Absorptionsgefäß übergetrieben. Nach beendeter Zersetzung überführt man die

[1] Ber. dtsch. Chem. Ges. **65**, 493 (1932); vgl. diese Z. **96**, 308 (1934).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 355 (1952). Univ. Birmingham (England).

Absorptionsflüssigkeit durch Nachgießen von CO_2-freiem Wasser in das Titrationsgefäß, neutralisiert hier die entstandene Halogenwasserstoffsäure mit 0,01 n Natronlauge, behandelt dann mit Quecksilberoxycyanid und titriert mit 0,01 n Schwefelsäure. Diese Titration ergibt genaue Resultate. Vieböck hatte die Bestimmung der Halogenide mittels Quecksilber(II)-oxycyanid nur zur Kontrolle empfohlen; die von ihm zunächst angewandte unmittelbare Titration der Halogenwasserstoffsäuren mit Lauge liefert aber nach Nutten zu hohe Werte.

H. Freytag.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von primären aliphatischen Alkoholen beschreiben R. Perron und J. Petit[1]. Die Methode beruht auf der Esterbildung mit einer Fettsäure (Laurinsäure) in Gegenwart von p-Toluolsulfosäure als Katalysator und Bestimmung der verbrauchten Säuremenge. Eine bestimmte Menge der den einwertigen primären Alkohol oder ein Gemisch von solchen aliphatischen Alkoholen enthaltenden Probe (0,3—2 g) wird in einem Schliffkolben mit einem Überschuß (n) an Laurinsäure (1,5—2 g) sowie 250 mg (p) p-Toluolsulfosäure als Katalysator versetzt. Der mit Rückflußkühler versehene Kolben wird in einem Ölbad 15 min lang auf 100° C erhitzt, dann auf etwa 30° C abgekühlt und die Masse unter sorgfältigem Abspülen der Kühler- und Kolbenwandungen mit 15 ml Äthanol gelöst. Darauf wird ein Überschuß von 0,5 n NaOH-Lösung (b) zugegeben. Nach Zufügen von 100 ml dest. Wasser titriert man mit 0,5 n Salzsäure (c) gegen Phenolphthalein zurück. Verbrauch: m ml. Nach Zugabe von 15 Tropfen Methylrot und 50 ml Äther wird mit Salzsäure weiter bis zum rosa Farbumschlag der wäßrigen Lösung titriert. Gleichzeitig färbt sich die Ätherschicht stark gelb. Kurz vor dem Farbumschlag gibt man 5 ml neutralisiertes Äthanol hinzu. Der 2. Salzsäureverbrauch beträgt a ml. Ist I_A die Säurezahl der Laurinsäure und I_{OH} die Hydroxylzahl der Probe, so gilt die Gleichung:

$$I_{OH} = \frac{I_A \cdot n - 28{,}055 \cdot a}{m}.$$

Diese einfache Formel (in welcher b, c und p nicht vorkommen, also nicht genau bekannt sein müssen) kann in den meisten Fällen angewandt werden. Enthält die zu untersuchende Probe außer Alkoholen Ester mit niedrigmolekularen Säuren, so ist mit Umesterung zu rechnen, und man muß in diesem Falle folgende Formel anwenden:

$$I_{OH} = \frac{I_A \cdot n - 28{,}055\,(b - 11{,}62p - c)}{m}.$$

Hat der zu bestimmende Alkohol weniger als 4 C-Atome, so setzt man die Reaktionstemperatur auf 80° C herab. Zum Schluß der 15minutigen Reaktionszeit werden dann durch den Kühler 5 ml neutralisiertes Toluol in den Kolben gespült und weitere 5 –15 min auf 80° C erhitzt. Ebenso verfährt man, wenn die Probe Ester aus niedrigen Alkoholen enthält. Bei Anwesenheit freier Säuren ist die Bestimmung eines Blindwertes unerläßlich. Die vorstehende Methode erlaubt die Bestimmung der Hydroxylzahl einer alkoholhaltigen Probe bis auf ungefähr zwei Einheiten genau. Sie ist vorwiegend für höhere Alkohole bestimmt, ist aber auch anwendbar auf niedrige Alkohole wie n-Butanol, n-Propanol und selbst, mit allerdings weniger guter Genauigkeit, auf Äthanol.

H. Peters.

[1] Bull. Soc. chim. France **1952**, 1072. Lab. général, Corps Gras, Bellevue (Frankreich).

Zur Bestimmung des Wassergehalts von ein- und mehrwertigen aliphatischen Alkoholen haben PH. W. WEST, P. SENISE und T. S. BURKHALTER[1] einen schon früher beschriebenen *Hochfrequenzoszillator*[2] verwendet und die gleichen Messungen mit dem SARGENT-Oszillometer V ausgeführt. Hinreichend wasserlösliche Alkohole wie z. B. Glycerin, Propylenglykol, Äthylenglykol, Methanol, Äthylalkohol, Allylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol und tert. Butylalkohol[3] liefern mit dem Wassergehalt ansteigende Zwischenfrequenzanzeigen, die bei Äthylalkohol im Bereich von 0—15% Wassergehalt, bei den übrigen Alkoholen in kleineren Bereichen praktisch einander linear proportional sind und z. B. in Äthylalkohol an Hand von Eichkurven die Bestimmung von 1% Wasser auf ± 0,22%, die von 17% auf 0,09% erlauben und bei Analyse mit dem SARGENT-Oszillometer sogar auf 1 ± 0,05% in 6 ml gelingt. Bei in Wasser schwer löslichen Alkoholen durchläuft die Zwischenfrequenz in der Regel ein Minimum. Hier sind also (in Bereichen bis zu rund 10% Wasser) exakte Analysen nur möglich, wenn durch Zusatz bekannter Mengen Wasser dieser Gehalt überschritten und dadurch sichergestellt wird, daß eine eindeutige Anzeige erfolgt. Isobutylalkohol, sekundärer Butylalkohol, Isoamylalkohol und n-Hexylalkohol gehören zu dieser Gruppe. n-Butylalkohol und tert. Amylalkohol liefern kein Minimum. Bei n-Amylalkohol ist die Empfindlichkeit der Anzeige unzureichend. Die Messungen müssen bei konstanter Temperatur ausgeführt werden und sind in wenigen Sekunden beendet. K. CRUSE.

Über Farbreaktionen von Alkoholen mit aromatischen Oxyaldehyden (Vanillin, p-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, Äthylvanillin) berichten L. ROSENTHALER und G. VEGEZZI[4]. Die Reaktionen werden vom Methanol bis zum Stearylalkohol durchprobiert, hängen von der Konzentration der Schwefelsäure ab und gehen vom uncharakteristischen Gelb und Orange durch Verdünnung in charakteristische Färbungen über. Ebenso verhalten sich Chloroformauszüge nach Zusatz starker Säuren. O. REICHARD.

Zur potentiometrischen Bestimmung von Furfurol empfiehlt R. DOMANSKÝ[5], die zu untersuchende Lösung in vorgelegte saure Bromat-Bromidlösung bis zu dem sehr bedeutenden Potentialsprung (fast 600 mV) einfließen zu lassen. Furfurol wird zu Brenzschleimsäure oxydiert. Nebenreaktionen werden durch Kühlen auf 0° C ausgeschaltet. Arbeitet man bei Raumtemperatur, muß ein empirischer Faktor die zu hohen Resultate korrigieren. Nach dieser Methode können 0,25—8 g/l Furfurol bestimmt werden; doch können durch Änderungen der Konzentration der Bromat-Bromidlösung die Grenzen verändert werden. *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 20 ml 0,05 n Bromat-Bromidlösung von bekanntem Faktor mit 25 ml 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung (als Katalysator), 60 ml 10%iger Salzsäure und etwa 60 g Eis und kühlt im Eisbade auf 0° C. Dann wird mit der wäßrigen Furfurollösung titriert, wobei nach jeder Zugabe 20 sec bis zur Einstellung des Potentials gewartet wird. Die Meßelektrode ist aus Platin, Vergleichselektrode ist die gesätt. Kalomelelektrode. H. KURTENACKER.

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1250 (1952). Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **22**, 469 (1950); **23**, 1625 (1951); vgl. diese Z. **133**, 200 (1951); **136**, 443 (1952).

[3] Sämtliche Alkohole wurden auf das sorgfältigste gereinigt, der Wassergehalt wurde nach KARL FISCHER kontrolliert.

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 370 (1952). Lab. Eidgenöss. Alkoholverwaltung, Bern.

[5] Chem. Listy **46**, 480 (1952) [Tschechisch]. Holzforschungsinstitut, Preßburg.

Über die Empfindlichkeit der Schleimsäurereaktion nach KENT und TOLLENS wurden von TH. VON FELLENBERG[1] Untersuchungen mittels reiner Lactose, auch bei Zusatz von Saccharose und Stärke nach der Vorschrift von ABDERHALDEN angestellt [Eindampfen mit 60 ml HNO_3 (D 1,15) auf $^1/_3$ Volumen]. Die Ausbeuten betragen bei 0,1—0,25 g Lactosehydrat 0 g Schleimsäure, bei 0,5, 1,0 und 2,5 g Lactosehydrat 47,0, 65,0 und 66,8% Ausbeute. Der Fehlbetrag wird auf die Löslichkeit der Schleimsäure in Salpetersäure und im Waschwasser zurückgeführt. Werden als Korrektur hierfür jeweils 0,1478 g Schleimsäure hinzugezählt, dann werden bei 0,5 g Lactose 96% der Ausbeute erreicht, bei Gegenwart von Saccharose 34,1—47%, bei Gegenwart von Stärke 65,0—73,1%. Die Kristallisation erfolgt nur langsam, besser bei + 3 bis 4° C. O. REICHARD.

Zur Aldosenbestimmung mit Jod in alkalischer Lösung bemerken H. STREULI und A. FASLER[2], daß die Vorschrift von FELLENBERGS hinsichtlich Genauigkeit fraglich ist, da nach Alkalisierung mit Natronlauge ein genügend hohes Oxydationspotential nicht erreicht wird und gewisse Zucker nur unvollkommen oxydiert werden. Zweckmäßiger sind Vorschriften mit Puffermischungen wie die Methode AUERBACH-BODLÄNDER-BORRIES. O. REICHARD.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur. H. E. FREY, *Methoden zur chemischen Analyse von Gummimischungen.* II, 104 Seiten mit 16 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg 1953. Preis DM 9,60.

Der Verf. bringt in dem vorliegenden Büchlein eine Auswahl von chemischen Bestimmungsmethoden, die für den Kautschukanalytiker in Betracht kommen. Berücksichtigt werden Verfahren für die Bestimmung der mineralischen und organischen Bestandteile der Gummimischungen, Bestimmungsmethoden von Schwefel und Ruß, Methoden zur Identifizierung roher Kautschukproben, zur Untersuchung von Ausblühungen, zur Identifizierung von „Stippen" mineralischer Füllstoffe und schließlich Bestimmungsverfahren für Kupfer, Mangan, Selen und Tellur, die als Alterungsbeschleuniger bzw. als Vulkanisationsagenzien Bedeutung haben. Bei den ausgewählten Arbeitsvorschriften handelt es sich teils um amerikanische oder britische Standardverfahren, teils um neue, aus der Literatur übernommene Verfahren und endlich um Verfahren, die vom Verf. selbst entwickelt oder verbessert worden sind. (Zu diesen gehören z. B. die photometrischen Titrationen bis zur maximalen Trübung.) In jedem Kapitel sind den Arbeitsvorschriften an Hand der Literatur kurze kritische Übersichten über neue Analysenmethoden vorausgeschickt. Mit Rücksicht auf die großen Erfahrungen des Verf. auf dem Gebiet der Kautschukanalyse wird das Bändchen jedem, der mit einschlägigen Untersuchungen zu tun hat, wertvolle Dienste leisten. A. KURTENACKER.

Für die Antimonbestimmung in Blei- und Zinnlegierungen geben CH. CIMERMAN und M. ARIEL[3] eine Mikroausführung der Titrationsmethode mit Bromat an, bei der durch genaue Festlegung der Bedingungen die von C. W. ANDERSON[4]

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 84 (1952).

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 413 (1952). Lab. Lindt & Sprüngli AG., Kilchberg (Schweiz).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 441 (1952). Hebrew Inst. Techn., Haifa (Israel).

[4] ANDERSON, C. W.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 224 (1939); vgl. diese Z. **120**, 260 (1940).

erzielten Resultate verbessert werden. Es gelingt, 0,5—5 mg Sb mit einem relativen Fehler von 0,3% zu bestimmen. *Ausführung.* Die Probe wird in einem 50 ml, Erlenmeyer-Weithalskolben mit 5 ml konzentrierter Salzsäure solange erhitzt, bis sich das Antimon als schwarzes Pulver abscheidet. Jetzt gibt man bis zur vollständigen Lösung tropfenweise Bromlösung (5 ml Brom in 100 ml Salzsäure) zu, reduziert in der heißen Lösung mit 15—60 mg wasserfreiem Na_2SO_3, fügt 5 ml konzentrierte Salzsäure zu und dampft auf 5 ml ein. Nach dem Zufügen von 15 ml Wasser kocht man auf und titriert bei 95° C mit 0,01 n $KBrO_3$-Lösung und 1 Tropfen 0,1%iger Methylorangelösung. Die Mikrobürette ist zweckmäßigerweise in Intervalle von 0,01 ml geteilt und soll etwa 100 Tropfen pro ml geben. Der Indicator soll erst gegen Ende der Titration zugegeben werden. Man läßt dann in je 5 sec 1 Tropfen Maßflussigkeit zufließen. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung ist 40 min, jedoch können in 2 Std 5 Bestimmungen nebeneinander ausgeführt werden. In jedem Falle muß eine Blindbestimmung durchgeführt werden. Die Methode wurde für Legierungen, die bis zu 18% Sb enthalten, verwendet. Brodersen.

Für die photometrische Aluminiumbestimmung mit Aluminon *in Manganbronze, Zinkanschmelz- und Magnesiumlegierungen* geben C. L. Luke und K. C. Braun[1] folgende Arbeitsvorschrift. *Herstellung der Aluminonpufferlösung.* Man löst 500 g Ammoniumacetat in 1 Liter Wasser und versetzt mit 80 ml Eisessig. Zu dieser Lösung fügt man die Lösung von 1,000 g Aluminon (Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure) in 50 ml H_2O, ferner eine Lösung von 2 g Benzoesäure in 20 ml Methanol und verdünnt auf 2 l. 10 g Gelatine werden in 250 ml warmem Wasser unter Rühren gelöst, die Lösung wird unter Rühren in 500 ml H_2O gegossen und nach dem Abkühlen auf 1 l verdünnt. Aluminon- und Gelatinelösung werden zusammengegeben, gut durchgemischt und im Dunkeln aufbewahrt. *Bestimmung in Manganbronze.* 0,200 g Einwaage einer Manganbronze mit 0,1—1% Al werden in 5 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd (gegebenenfalls unter Kühlen) gelöst. Danach kocht man auf etwa 2 ml ein und füllt die Lösung in einem 200 ml-Meßkolben auf. Nach dem Durchmischen pipettiert man 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 2,0 ml Thioglykolsäure (10 ml konzentrierte Thioglykolsäure auf 250 ml H_2O, eine Woche haltbar) und 15,0 ml Aluminonpufferlösung zu, erwärmt genau 5 min im kochenden Wasserbad, kühlt dann auf Raumtemperatur und füllt zur Marke auf. Man läßt 1—2 min stehen und mißt dann die rote Lösung gegen Wasser bei 525 mμ. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen (0—10 ml) Aluminium-Testlosungen (0,01 mg Al/ml) und Zusatz von Kupfer(II)-chloridlösung (5 mg Cu/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. *Zink- und Magnesiumlegierungen* mit 4—12% Al werden wie folgt behandelt: Man löst 0,100 g Einwaage in 5 ml Salzsäure (1:1) unter Zusatz von 1—2 Tr. 30%igem Wasserstoffperoxyd, kocht wieder auf etwa 2 ml ein und füllt im 500 ml-Meßkolben bis zur Marke auf. Man entnimmt aliquote Teile mit etwa 0,02—0,06 mg Al in 100 ml-Meßkolben, verdünnt auf etwa 10 ml, gibt 15,0 ml Aluminonpufferlösung hinzu und arbeitet wie oben beschrieben weiter. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Al-Testlösungen ohne Zn- oder Mg-Zusatz unter den sonst gleichen Bedingungen aufgestellt. — Durch Verwendung von Thioglykolsäure werden die in den untersuchten Legierungen vorkommenden Störelemente maskiert. Tartrate und große Mengen Sulfat beeinträchtigen oder verhindern die vollständige Farblackbildung. Der p_H-Wert von 15 ml Reagenslösung auf 25 ml H_2O soll etwa 5,3 betragen. Ferner wird darauf hingewiesen, daß das verwendete Aluminon je nach Hersteller verschieden sein kann, so daß eine Neuaufstellung der Eichkurve bei einer neuen Reagenslösung notwendig ist. Der Analysenfehler liegt bei Gehalten von 1—4% Al bei max. ± 2% vom Sollwert.

[1] Analyt Chemistry **24**, 1120 (1952). Bell. Teleph. Lab., Inc., Murray Hill und Am. Smelt. Refin. Co., Barber, N. J. (USA).

C. L. Luke[1] gibt Vorschriften für die Durchführung der vorstehenden *Aluminiumbestimmungsmethode in Blei, Antimon, Zinn und ihren Legierungen.* Zur Beseitigung der Störelemente wird eine Elektrolyse an der Quecksilberkathode durchgeführt, ferner eine Kupferron-Chloroformextraktion (Trennung von Ti, Zr, Hf) und schließlich eine Oxin-Chloroformextraktion (Trennung von Be und Sc). Thioglykolsäure dient zusätzlich zur Maskierung etwa noch vorhandener störender Elemente. — *Ausführung.* Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Al-Testlösung (0,01 mg Al/ml) aufgestellt. Es werden 0–10 ml der Testlösung im Scheidetrichter mit 1 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Dann fügt man 1 ml 1%ige wäßrige, frisch bereitete Kupferronlösung zu, mischt durch, gibt 15 ml destilliertes Chloroform nach und schüttelt 1 min kräftig. Nach dem Absetzen zieht man möglichst ohne Verluste der wäßrigen Phase die Chloroformschicht ab. Nun gibt man einen Tropfen Kresolpurpurindicator (0,1 g m-Kresolpurpur + 1 Plätzchen NaOH werden in 10 ml H_2O gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und 2 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung zu und neutralisiert sorgfältig mit Ammoniak, bis die Farbe von rosa nach orange umschlägt. Unter Umschwenken fügt man 1 ml frisch bereitete 3%ige Wasserstoffperoxydlösung und danach 15 ml Pufferlösung von p_H 5,0–5,1 zu (30 g Na-acetat + 4 ml Eisessig auf 500 ml) und schüttelt 5 min kräftig mit 25 ml 1%iger Lösung von Oxin in Chloroform. Nach dem Absetzen der Phasen läßt man den Chloroformextrakt in trockene Bechergläser ab. Dann erhitzt man auf einer Heizplatte bei maximal 150–160° C bis zur Entfernung des Oxins. Nach dem Aufnehmen mit 1 ml 70%iger Perchlorsäure bedeckt man die Bechergläser mit Uhrgläsern und erhitzt bis zum Rauchen, um die organischen Reste zu zerstören. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml Wasser verdünnt, Chlor verkocht, auf 50 ml verdünnt und auf 30° C abgekühlt. Nun versetzt man mit 2,0 ml 4%iger Thioglykolsäurelösung und neutralisiert mit Ammoniak gegen Kresolpurpur bis die Rosafarbe eben verschwindet. Nach dem Überspülen in 100 ml-Meßkolben werden 15,0 ml Aluminonpufferlösung nach Luke und Braun[2] zugegeben und genau 5 min im kochenden Wasserbad erwärmt. Dann kühlt man unter fließendem Wasser auf Raumtemperatur ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und führt die Messung gegen Wasser bei 525 mμ durch. — *Bleianalyse.* 10,0 g Probe werden in 50 ml Salpetersäure (1 : 3) gelöst, das Blei wird mit 5,5 ml Schwefelsäure (1 : 1) gefällt, abfiltriert und ausgewaschen. Zum Filtrat gibt man 2 ml 70%ige Perchlorsäure, kocht vorsichtig ein und erhitzt zuletzt bis zum Rauchen. Die Becherglaswand wird mit wenig Wasser nachgespült, die Lösung wieder eingedampft, auf etwa 45 ml verdünnt, in ein Hg-Elektrolysenglas filtriert und ausgewaschen. Man elektrolysiert etwa 30 min bei 4–5 Amp und behandelt den Elektrolyt wie bei der Eichkurvenaufstellung weiter. — *Antimonmetall.* 2,0 g Einwaage werden mit 20 ml HBr-Br-Gemisch [20 ml Brom auf 180 ml HBr-Lösung (1,49)] bei 150–175° C vorsichtig abgedampft und mit 10 ml HBr-Lösung nochmals zur Trockne gedampft. Nun gibt man 2 ml Bromwasserstoffsäure und 2 ml Perchlorsäure zu und erhitzt bis zum Rauchen. Nachdem man das Chlor verkocht hat, elektrolysiert man und arbeitet wie beschrieben weiter. — *Zinnlegierungen* werden 3 mal mit HBr-Br-Gemisch abgedampft und dann genau so weiter behandelt. Bei Pb-Sn-Legierungen fällt man anschließend an das Vertreiben der Bromide mit möglichst wenig Schwefelsäure das Blei aus [1 g Pb benötigen etwa 0,5 ml H_2SO_4 (1 : 1)] und verfährt wie beschrieben weiter. Die neue Methode ist praktisch spezifisch für Al. Es treten zwar bei den Extraktionen geringe Al-Verluste ein, die aber durch die Eichkurvenaufstellung kompensiert werden. H. Pohl.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1122 (1952).

[2] Analyt Chemistry **24**, 1120 (1952). Bell. Teleph. Lab., Inc., Murray Hill und Am. Smelt. Refin. Co., Barber, N. J. (USA).

Für die Schnellbestimmung von Wolfram in Eisen und Stahl verwenden H. Gotô und S. Ikeda[1] die katalytische Wirkung von Wolfram auf die Entfärbung von Malachitgrün durch Titan(II)-salz. Da freie Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) die Reaktion verlangsamen, ist überschüssige Säure vor der Bestimmung zu neutralisieren. Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht, während Ammoniumchlorid stark beschleunigend wirkt. — Eisen(III)-salz wird vor der Bestimmung mittels Thiosulfat zu Eisen(II) reduziert. Dieses verzögert die Entfärbung, doch bleibt seine Wirkung in den Grenzen 0,08—0,14 g Fe konstant. Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Wolframkonzentration besteht lineare Abhängigkeit. Die Wolframbestimmung wird schon durch Mengen von unter 0,1 mg Mo oder V gestört, dagegen haben bis zu 40 mg Ni, 30 mg Co, 20 mg Mn, 10 mg Cr und 50 mg P keinen schädlichen Einfluß. *Arbeitsvorschrift.* Man löst 0,1 g der Stahlprobe in 30 ml Schwefelsäure (1:1) und oxydiert mit 1 ml Salpetersäure (1:1). Die mit 50 ml Wasser verdünnte Lösung wird hierauf mit Ammoniaklösung (1:1) bis unmittelbar vor Auftreten der rotbraunen Färbung neutralisiert. Man setzt Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 100 ml zu, bringt auf eine Temperatur von 15° C und versetzt mit 1 ml Kupferlösung (1 mg/ml) und 3 ml 20%iger Thiosulfatlösung. Sofort nach Zugabe von 1 ml 0,05%iger Malachitgrünlösung fügt man 3 ml Titan(III)-sulfatlösung (9,7 mg/ml Ti) hinzu und mißt die Zeit bis zur Entfärbung der Lösung. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. 0,3—0,6% Wolfram können auf etwa 0,1% genau (absolut) bestimmt werden. Eine Bestimmung dauert 12 min. H. Kurtenacker.

Zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in anorganischen und organischen Substanzen absorbiert man nach W. Oelsen, G. Graue und H. Haase[2] das durch Verbrennung entstehende CO_2 in Bariumlösung und mißt es hier maßanalytisch oder elektrolytisch mit potentiometrischer Endanzeige. Der Potentialsprung beim Einleiten von CO_2 ist am größten in einer Vorlage, die nur so wenig $Ba(OH)_2$ enthält, daß die Potentialdifferenz einer eingetauchten Platinelektrode gegen die n Kalomelelektrode nahezu Null ist. Um eine hinreichende Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige zu erhalten, muß die Lösung ein Salz, z. B. $BaCl_2$ enthalten, außerdem etwas H_2O_2, damit die Pt-Elektrode empfindlich anspricht. Man verwendet also als Absorptionslösung eine Lösung von 10 g Bariumchlorid in 1 l Wasser, die mit 5 ml Alkohol und 0,5 ml Perhydrol versetzt ist. 100 ml dieser Lösung kommen in das Absorptionsgefäß (Abb. 1). Das Galvanometer zeigt einen Ausschlag nach der „sauren" Seite. Man bringt ihn durch Zugabe der Titrierlösung (4—6 ml) auf Null zurück. Die Titrierlösung ist eine unter Sauerstoff als Schutzgas filtrierte Lösung, die 2,5 g Bariumchlorid und 0,7 g Natriumhydroxyd im Liter enthält und die unter Ausschluß von Luft-Kohlensäure aufbewahrt wird. Handelt es sich um eine Verbrennungsanalyse, so bringt man das Verbrennungsrohr unter Durchspülen mit Sauerstoff auf 1250° C und setzt das Durchleiten von Sauerstoff fort, bis sich der Ausschlag des Galvanometers nicht mehr ändert und stellt ihn dann durch Zugabe

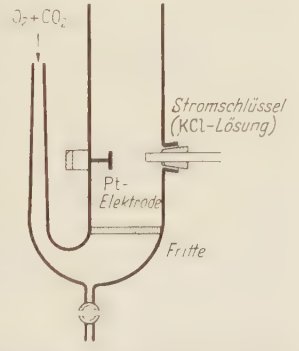

Abb. 1. Absorptionsgefäß für die potentiometrisch-maßanalytische Bestimmung von Kohlenstoff.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **5**, 37 (1953). Res. Inst. Iron, Steel and other Metals; vgl. auch J. chem. Soc. Japan **73**, 654 (1952).

[2] Angew. Chem. **63**, 557 (1951). Bergakad. Clausthal-Zellerfeld.

von Titrierlösung wieder auf Null. Während der Verbrennung hält man, sobald der Ausschlag des Galvanometers einen stärkeren Verbrauch der vorgelegten Barytmenge erkennen läßt, durch Zugabe abgemessener Mengen von Barytlauge die Potentialdifferenz ständig in der Nähe des Nullpunktes. Zum Schluß wird ganz auf die Potentialdifferenz Null zurücktitriert und die insgesamt verbrauchte Lauge abgelesen. — Das Verfahren ist besonders für kleine Kohlenstoffmengen bestimmt, es kann aber unter Verwendung einer fünfmal stärkeren Titrierlösung auch für höhere C-Gehalte benutzt werden. — Die Lauge wird gegen einen Stahl mit bekanntem C-Gehalt eingestellt. An Stelle der Titration mit eingestellter Lauge kann man besonders bei sehr kleinen Kohlenstoffgehalten auch *elektrolytisch* titrieren[1]. Dazu wird statt der Bürette eine Elektrolysiervorrichtung in die Absorptionslösung gehängt. In das Glasrohr (Anodenraum) kommt die Absorptionslösung, der man noch 2 g NaCl/l und außerdem aufgeschlämmtes $BaCO_3$ zusetzt, um während der Elektrolyse den p_H-Wert gleichzuhalten.

Die Verfahren geben für *Stahl* mit C-Gehalten bis zu 0,003% C herunter sehr genaue Resultate (Abweichung ± 0,0002%). *Ferrochrom*, das schwer verbrennt und deshalb nach der gasvolumetrischen Methode schlecht auf den C-Gehalt zu untersuchen ist, kann nach dem beschriebenen Verfahren, bei welchem die Sauerstoffmenge bei der Verbrennung nicht begrenzt ist, ohne weiteres analysiert werden. *Organische Substanzen* werden, mit CuO verrieben, in derselben Apparatur wie Stahl verbrannt. Da nur sehr kleine Einwaagen notwendig sind, verläuft die Verbrennung glatt. Bei schwer verbrennbaren Substanzen empfiehlt sich außer CuO noch ein Zusatz von Zinnspänen. A. Herrmann.

Die Bestimmung des Gehaltes an freiem Kohlenstoff in Borcarbid nach G. A. Meerson und G. V. Samsonov[2] beruht auf der größeren Oxydationsgeschwindigkeit von Graphit gegenüber Borcarbid. Der Oxydationsprozeß des Borcarbids wird durch eine Gerade $\Delta C/\Delta t = K$ wiedergegeben, wenn ΔC die Gewichtsprozente des zu oxydierenden C und Δt die Zeit bedeuten. Die Oxydation des Gemisches $B_4C + C$ kann als summarer Prozeß betrachtet werden. Die diesen Prozeß wiedergebende Kurve wird experimentell erhalten und aus ihr der Gehalt des freien Kohlenstoffs durch Verlängerung des geraden Kurventeils auf die Ordinate, auf der die Prozente C aufgetragen sind. Der geradlinige Teil der Kurve wird durch die Gleichung $C = K \cdot t + C_{frei}$ wiedergegeben, wenn C die Gesamtmenge des verbrannten Kohlenstoffs im Moment t bedeutet. Daraus ergibt sich: $C_{frei} = C - t \cdot \Delta C/\Delta t$. Auf Grund der festgestellten konstanten Oxydationsgeschwindigkeit des Carbidkohlenstoffs werden 2 Methoden zur Bestimmung des Gehalts an freiem C in B_4C vorgeschlagen. — *I. Oxydation mit Chromsäureanhydrid.* Die günstigste Oxydationstemperatur für C_{frei} liegt bei 100° C. Bei einem Gehalt von 1—5% ist die Oxydation in 40—60 min beendet, während die Oxydation von Carbid mit einer solchen Geschwindigkeit verläuft, daß für die Darstellung des geradlinigen Kurventeils 2 bis 2,5 Std ausreichend sind. Man bringt in einen Destillierkolben 0,3—0,8 g Carbid, läßt durch den Tropftrichter 20—25 ml Chromsäureanhydridlösung in Wasser (auf 300 ml Wasser 540 g CrO_3) in den Kolben laufen und danach durch den gleichen Trichter 200 ml Schwefelsäure (1:1). Gleichzeitig wird mit einer Wasserstrahlpumpe Luft durch das System gesaugt. Man erhitzt nun den Kolben auf siedendem Wasserbad und notiert die Zeit. Das bei der Oxydation gebildete CO_2 wird nach Passieren einer Waschflasche mit H_2SO_4 durch ein mit CuO gefülltes Rohr, das im Ofen

[1] Vgl. W. Oelsen u. P. Göbbels, Stahl u. Eisen **69**, 33 (1949); vgl. diese Z. **129**, 386 (1949).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 12, 1423 [Russisch]. Inst. für Gold und Buntmetalle, Moskau.

auf 600° C erhitzt wird, geleitet, danach durch ein Rohr mit P_2O_5 und zum Schluß in die Absorptionsröhrchen mit NaOH und $CaCl_2$. Die Geschwindigkeit des Luftstromes beträgt 5—7 Bläschen/sec. Die einzelnen Auswägungen der Absorptionsröhrchen erfolgen alle 20 min. Die Bestimmungsdauer beträgt 4—5 Std. — *II. Oxydation mit Sauerstoff.* 0,2—0,5 g Carbid von einer Korngröße unter 400 Maschen werden in einem Porzellanschiffchen in ein auf 900—1000° C geheiztes Verbrennungsrohr eingeführt. Das eine Rohrende wird mit einer Sauerstoffquelle, das andere mit einem Absorptionssystem verbunden, gleichzeitig wird die Zeit notiert. Das gebildete CO_2 wird in Kalilauge absorbiert und die Volumenkontraktion alle 5—10 min in einem Gasvolumeter gemessen. Nach den erhaltenen Werten wird die Reaktionskurve gezeichnet und daraus graphisch C_{frei} bestimmt. Die Dauer beläuft sich auf 1—1,5 Std. Die Genauigkeit beträgt 0,5—0,75%. A. Trofimow.

Eine Methode, um Entscheidungen über Natur und Herstellungsart von technischen „polymeren Phosphaten" zu treffen, geben W. Dewald und H. Schmidt[1] an. Sie wenden die „Bariumchloridmethode" an, die darauf beruht, daß die Phosphate außer den ringförmigen Metaphosphaten mit $BaCl_2$ Niederschläge geben, wobei der p_H-Wert desto niedriger sein kann, je größer die Anionen des betreffenden Phosphats sind. — *Arbeitsvorschrift.* 100 ml 0,5000 g wasserfreies Phosphat enthaltende wäßrige Lösung werden mit Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert (Farbe „eben rot") und mit variablen Mengen 1 n Salzsäure versetzt. Unter Umrühren werden 60 ml 2,5%ige Bariumchloridlösung zugesetzt; der Nieder-

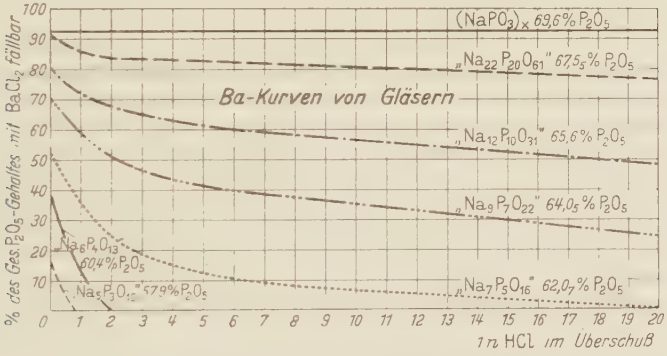

Abb. 1. Bariumkurven von Natriumphosphatgläsern.

schlag wird nach Ausflocken (nach 10—20 min) filtriert, mit 0,1%iger Bariumchloridlösung gewaschen, in heißer Salpetersäure gelöst, in der Lösung wird nach 1—2stündigem Erhitzen auf 100° C P_2O_5 bestimmt.

Nach dieser Methoden wurden untersucht: 1. $Na_4P_2O_7$, 2. $Na_5P_3O_{10}$, 3. $Na_6P_4O_{13}$ 4. Grahamsches Salz [Natrium „hexametaphosphat" $(NaPO_3)^x$ bestehend aus 92% hochkondensiertem Polyphosphat und 7–8% $(NaPO_3)_3$], 5. Mischungen von $(NaPO_3)_x$ mit $Na_4P_2O_7$ und $Na_5P_3O_{10}$, 6. Natriumphosphatgläser verschiedener Molverhältnisse $Na_2O : P_2O_5$ (die Bezeichnung der Gläser erfolgt durch die in Anführungszeichen gesetzte Formel, die der stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht). — Abb. 1 zeigt die „Bariumkurven" der verschiedenen Phosphatgläser, die man erhält, wenn man den mit $BaCl_2$ ausgefällten Anteil des Gesamt-P_2O_5-Gehalts gegen die über den Methylorange-Neutralpunkt hinaus vorhandene Säure aufträgt. Nur

[1] Z. anorg. allg. Chem. **272**, 253 (1953).

das Glas des Molverhältnisses 1 : 1, das Grahamsche Salz, hat als Bariumkurve eine Abscissenachsenparallele. Der Verlauf der übrigen Kurven ist durch die statistische Verteilung der Polyphosphate verschiedenen Kondensationsgrades bedingt. — Im Gegensatz zu den Bariumkurven der Gläser laufen die der kristallisierten Phosphate $Na_4P_2O_7$ und $Na_5P_3O_{10}$ rasch in die Abscissenachse. Für Mischungen Graham-Salz/$Na_4P_2O_7$ und Graham-Salz/$Na_5P_3O_{10}$ sind die Bariumkurven von einem in der Nähe der Ordinatenachse liegenden Punkt ab abscissenachsenparallel entsprechend dem Gehalt an $(NaPO_3)_X$ (hochkond. Polyphosphat). Durch Anwendung der Bariumchloridmethode ist es in vielen Fällen möglich, die Natur und Herstellungsart eines technischen „polymeren Phosphats" zu erkennen; beispielsweise kann entschieden werden, ob Gemische $Na_4P_2O_7/(NaPO_3)_X$, $Na_5P_3O_{10}$ $(NaPO_3)_X$ oder unverschnittene Phosphatgläser mit niedrigerem P_2O_5-Gehalt als $NaPO_3$ vorliegen. W. Dewald.

Zur Analyse von technischen Alkali- und Erdalkalisulfiden (*Natriumsulfid, Ammoniumpolysulfid, Schwefelkalkbrühe, Schwefelleber*) empfehlen E. Schulek und E. Kórös[1] Modifikationen der früher von E. Schulek[2] angegebenen Arbeitsweisen. Diese gründen sich darauf, daß man den Sulfidschwefel durch Kochen mit Borsäurelösung als H_2S austreibt. Im einfachsten Falle, d. h. in Abwesenheit von Hydroxyd, Carbonat und Polysulfid ergibt die Titration der zurückbleibenden Lösung mit Salzsäure den Gehalt an Sulfidschwefel, wenn man zu einem p_H-Wert titriert, bei dem anwesendes Thiosulfat oder Sulfit noch nicht zersetzt werden. Die Zersetzung beginnt für Thiosulfat bei p_H 4, für Sulfit bei p_H 5,2. — Sind störende Stoffe zugegen, so benutzt man das Destillationsverfahren, bei welchem der mit Borsäure entwickelte Schwefelwasserstoff in Bromwasser aufgefangen und die nach der Gleichung: $H_2S + 4Br_2 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8Br^-$ entstandene freie Säure mit 0,1 n Lauge titriert wird. Wegen des günstigen Äquivalenzverhältnisses (10 Äquiv. Alkalihydroxyd entsprechen 1 Mol Sulfidschwefel) können schon kleine Sulfidmengen genau erfaßt werden. Im Destillationsrückstand bestimmt man Thiosulfat und Sulfit jodometrisch, Hydroxyd und Carbonat acidimetrisch. — Polysulfidhaltige Lösungen werden unter Zugabe von Cyanid destilliert, wobei der Polysulfidschwefel als Rhodanid im Rückstand verbleibt. Vor der Titration mit Lauge müssen HCN und CNBr aus dem Destillat durch Eindampfen entfernt werden. *Ausführung.* Man löst 1 g der zu untersuchenden Substanz in ausgekochtem destilliertem Wasser, füllt im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf und überlagert in einer Standflasche mit einer 1 cm dicken Paraffinölschicht, um vor Luftzutritt zu schützen. *Auskochverfahren.* In einem 100 ml-Kolben werden zunächst 70 ml destilliertes Wasser, 1 g Borsäure nebst etwas grobem Bimssteinpulver durch 2—3minutiges Kochen von absorbierter Luft befreit, worauf man 5,00 ml Versuchslösung (die ungefähr 10 ml 0,1 n Salzsäure äquivalent sein soll) zusetzt. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers wird weitere 10 min gekocht, sodann abgekühlt. Bei Gegenwart von 2 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung (0,2%ig in 96%igem Alkohol) als Indicator wird bis zum Farbwechsel mit 0,1 n Salzsäure titriert. Eine Vergleichslösung mit den verwendeten Chemikalien allein läuft zweckmäßig nebenher. 1 ml 0,1 n Salzsäure entspricht 1,603 mg Sulfidschwefel. Alsdann wird 0,1 n Jodlösung im Überschuß zugesetzt und der unverbrauchte Rest nach 10 min mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 1,603 mg Sulfit- und 6,412 mg Thiosulfatschwefel. — *Destillationsverfahren.* Man bringt in den Destillationsapparat von E. Schulek und G. Fóti[3] 30—35 ml Wasser, 0,5 g Borsäure nebst etwas Bimssteinpulver und entlüftet durch 2—3 min langes Kochen. Als Vorlage dient ein mit 5 ml gesättigtem

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 111 (1953). Univ. Budapest.

[2] Diese Z. **65**, 352 (1924/25).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam,) **3**, 665 (1949); vgl. diese Z. **132**, 295 (1951).

Bromwasser beschickter 50 ml-Kolben. Ohne das Kochen zu unterbrechen, setzt man dem Kolbeninhalt durch den Trichter 1,00 ml Versuchslösung zu und spült 3mal mit je 2 ml ausgekochtem Wasser nach. Nach 10—12minutiger Destillation unter Ersatz des verdampfenden Wassers ist der Schwefelwasserstoff übergetrieben. Man verkocht das überschüssige Brom in der Vorlage, kühlt ab und titriert die gebildete Schwefelsäure mit 0,1 n (oder 0,02 n) NaOH-Lösung gegen Methylrot als Indicator. 1 ml 0,1 n Lauge entspricht 0,3206 mg Sulfidschwefel. Die im Destillationskolben verbleibende Lösung wird mit 0,1 n Salzsäure titriert (Indicator: p-Äthoxychrysoidin) und hierauf wird der Sulfit- und Thiosulfatgehalt jodometrisch bestimmt. Wird mehr als $^1/_5$ an Salzsäure für die Titration des Rückstands verbraucht, als NaOH-Lösung für das Sulfid, so ist Hydroxyd oder Carbonat anwesend. Dann wird im Auskochverfahren der 0,1 n Salzsäureverbrauch für 5,00 ml Versuchslösung bestimmt und aus dem Unterschied der OH^-- bzw. CO_3^{--}-Gehalt berechnet. In Gegenwart von *Polysulfid* füllt man vor Zugabe der Probelösung 0,5—1,5 ml 10%ige KCN-Lösung in den Destillationskolben. Nach der Destillation wird der Vorlageninhalt zunächst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Die zurückbleibende Schwefelsäure wird wie oben mit 0,02 n NaOH-Lösung gegen Methylrot titriert. Auch hier läßt sich der OH^--und CO_3^{--}-Gehalt berechnen, wenn der Salzsäureverbrauch der KCN-Lösung bekannt ist. — Zur Bestimmung von *Polysulfid-* und *Thiosulfatschwefel* werden zur wie vor geschilderten Borsäurelösung (1 g in 70 ml Wasser — Bimssteinpulver) 2 ml 10%ige KCN-Lösung und 5,00 ml der etwa 1%igen Versuchslösung zugegossen. In 10—12 min werden H_2S und HCN verflüchtigt, der Rest wird im 100 ml-Meßkolben zur Marke eingestellt. (a) Ein aliquoter Teil wird mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 2 ml 20%iger Salzsäure angesäuert und bis zur dauernd gelben Färbung mit frisch bereitetem gesättigtem Bromwasser versetzt. Nach einigen Minuten wird durch Zusatz von 5 ml 5%iger Phenollösung das überschüssige Brom gebunden, 1 g festes KJ eingestreut und nach 20 min das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert, wobei 1 ml 0,1603 mg Polysulfidschwefel anzeigt. — (b) Ein weiterer Lösungsanteil wird ebenfalls nach Verdünnung auf etwa 50 ml mit 1—2 ml n Salzsäure angesäuert und nach Zufügung des Stärkeindicators mit 0,01 n KJ-haltiger Jodlösung auf Blau titriert; 1 ml entspricht 0,6412 mg Thiosulfatschwefel. — Zur Erfassung des *Gesamtschwefels* werden zu 5,00 ml der etwa 1%igen Versuchslösung in einem 100 ml-Becherglas 40 ml Wasser, 1 ml 10%ige NaOH-Lösung, 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zugefügt und auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der O_2-Entwicklung (60—70 min) erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure bestimmt man das entstandene Sulfat durch Fällung und Wägung als Bariumsulfat. Bei *Ammoniumpolysulfid* kann das Titrationsverfahren mit Alkalilauge in der Vorlage nicht angewendet werden, weil während der Destillation auch Ammoniak entweicht. Man bestimmt in diesem Falle das entstandene Sulfat gewichtsanalytisch. W. Gottwald.

Für die Untersuchung von Silicatschlacken, Schamotten, feuerfesten Massen, Tonen usw. entwickelte R. Leo[1] ein Schnellverfahren, bei welchem man ohne Platingeräte und ohne teure und schwer beschaffbare Chemikalien auskommt und das in achtstündiger Arbeitszeit die Hauptbestandteile zu bestimmen gestattet. Für die Einzelbestimmungen werden folgende, im wesentlichen bekannte Methoden ausgewählt: *Der Aufschluß* kann außer nach den üblichen Schmelzverfahren in den meisten Fällen durch etwa 15—20 min langes Behandeln mit hochkonzentrierter Natronlauge im Nickel- oder Silbertiegel erfolgen, vorausgesetzt, daß das Material fein vermahlen ist (0,06 mm) und nicht größere Mengen geglühtes Aluminiumoxyd enthält. — Für die *Bestimmung der Kieselsäure* wird das Gelatineverfahren nach

[1] Silikattechnik **3**, 205 (1952). Gießereiforschungsanst. und Zentrallabor., Leipzig.

L. Weiss und H. Sieger[1] empfohlen. Die *direkte Bestimmung von Aluminium* erfolgt nach der Thiosulfatmethode, die dahingehend abgeändert wurde, daß man das vorhandene Eisen(III) mit SO_2 reduziert, den SO_2-Überschuß verkocht, dann erst mit Natriumthiosulfatlösung versetzt, kocht und durch Zusatz von Natriumacetat auf p_H 5,1–6,0 puffert. Der Al-Niederschlag flockt sofort aus und kann nach kurzem Abstehen filtriert werden. Er wird bis zur Gewichtskonstanz geglüht. In Gegenwart von viel Eisen(II) soll der p_H-Wert 5,3–5,4 betragen, um stärkeres Mitausfallen des Eisens zu verhindern. Titan fällt mit Aluminium und wird diesem zugeschlagen. Mn, Ca und Mg stören nicht. — *Bestimmung von Eisen.* In Schlacken vorhandene Eisengranalien und die etwa aus der Mühle stammenden, abgeschliffenen feinsten Eisenteilchen können teils durch Auslesen, teils durch Behandeln mit einem Magneten entfernt werden. Die Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen nebeneinander nach den bekannten Methoden ist vorläufig nicht durchführbar, wenn die Schlacke Sulfidschwefel enthält. Für die Bestimmung des gesamten gebundenen Eisens reduziert der Verf. in schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und titriert nach Auskochen des Überschusses mit 0,1 n Permanganatlösung. — Die Bestimmungen von Ca, Mg, Mn, Sulfat und Phosphat erfolgen in bekannter Art gewichts- oder maßanalytisch. — Die Originalarbeit enthält genaue Vorschriften für die Durchführung der einzelnen Bestimmungen. H. Kurtenacker.

Schädlingsbekämpfungsmittel. Eine Übersicht über *die analytische Bestimmung von Schädlingsbekämpfungsmitteln* wird von J. L. S. John[2] gegeben. Diese Zusammenfassung behandelt unter Verwendung von 129 Literaturangaben umfassend die makro- und mikrochemischen Prüfungen wie auch die biochemischen Methoden, welche in den Jahren 1950–1952 veröffentlicht wurden. Auch einige Verfahren, die vor 1950 publiziert wurden, werden besprochen. Der reichhaltige Stoff ist nach der chemischen Zusammengehörigkeit der Verbindungen übersichtlich geordnet. Barbara Grüttner.

Für die Bestimmung von Zinkphosphid geben E. Bellack und J. B. de Witt[3] ein einfaches Verfahren an, bei dem auch eine Abtrennung von etwa vorhandenem Kaliumantimonyltartrat vorgenommen wird, weil dieses eine quantitative Entbindung des Phosphins durch Säure verhindert. Das Phosphin wird in gestellte Kaliumpermanganatlösung eingeleitet. Methoden, die auf einer Bestimmung des Phosphins als $Mg_2P_2O_7$ beruhen, werden von den Autoren als zu umständlich abgelehnt. — Die Apparatur besteht aus einem 200ml-Reaktionsgefäß, das mittels doppelt durchbohrten Stopfens einen 125 ml-Tropftrichter trägt; durch die andere Bohrung führt die Gasableitung in 3 aufeinander folgende 200 ml-Absorptionsgefäße. Etwa 0,6 g des Pulvers werden, genau abgewogen, in einem 250 ml-Becher mit 50–75 ml frisch ausgekochtem und wieder abgekühltem dest. Wasser versetzt, unter *schwachem* Saugen durch ein aschefreies Filter filtriert und dann 5mal mit je 15 ml ebensolchen Wassers gewaschen. Das Filtrat kann zur jodometrisch vorzunehmenden Bestimmung von Kaliumantimonyltartrat dienen. Der Rückstand wird mit dem Filter in das Reaktionsgefäß gebracht, der Tropftrichter mit 100 ml Schwefelsäure (1:9), die erste Vorlage mit 100,0 ml, die zweite und dritte mit je 50,0 ml 0,5 n Kaliumpermanganatlösung beschickt. Man läßt die Säure langsam zur Probe fließen, leitet dann durch den Tropftrichter in das Reaktionsgefäß einen gleichmäßigen Strom von Stickstoff und erwärmt das Gefäß

[1] Diese Z. **119**, 245 (1940).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 42 (1953). State College, Pullman, Wash. (USA).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 917 (1952). Fish Wildlife Serv., U. S. Dep. Interior, Laurel, Maryland.

in einem Wasserbad von 50° C mindestens 1 Std lang. Die vorgelegten Permanganatlösungen werden nach Beendigung der Umsetzung quantitativ in einem 800 ml-Becher vereinigt, die Vorlagen zwecks völliger Lösung von abgeschiedenem Mangandioxyd mit 225 ml Oxalsäure-Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure [1:1] + 3 Teile 0,5 n Oxalsäurelösung), dann quantitativ mit Wasser gespült. Alle im Becherglas vereinigten Lösungen erwärmt man auf etwa 50° C und titriert die überschüssige Oxalsäure mit 0,5 n Kaliumpermanganatlösung zurück. — % Zn_3P_2 = $\frac{\text{ml } KMnO_4 \times 0{,}5 \times 1{,}614}{\text{Einwaage in g}}$. W. Fischer.

M. Milone und E. Borello[1] prüften *technische Hexachlorcyclohexanpräparate* durch Aufnahme ihrer *Ultrarotspektren*. Sie stellten hierbei fest, daß die Untersuchung durch andere in technischen Produkten stets vorhandene Chlorverbindungen erheblich erschwert wird und versuchten den Einfluß dieser Substanzen durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels sowie Messung bei verschiedenen Wellenlängen auszuschalten oder doch weitgehend zu verringern. Auf Grund ihrer Studien schlagen sie vor, das α-Hexachlorcyclohexan durch Messung der Absorption bei 12,62 μ und anschließend die γ-Heptachlorverbindung durch Messung der Absorptionsbande bei 12,35 μ zu bestimmen, worauf die Konzentration des α-Hexachlorcyclohexans mit Hilfe einer mit reiner Substanz ermittelten Korrekturkurve berichtigt wird. Anschließend ist das γ-Hexachlorcyclohexan durch Messung der Absorptionsbande bei 14,53 μ zu ermitteln und seine Konzentration mit Hilfe des nunmehr bekannten α-Hexachlorcyclohexangehaltes zu korrigieren[2].

W. Schuhknecht.

Für die in der Hygiene wichtigsten Insecticide DDT, HCH (Hexachlorcyclohexan), Methoxychlor, Chlordan, Dieldrin und Pyrethrin hat der Fachausschuß für Insecticide in der Weltgesundheitsorganisation[3] neue Normen aufgestellt, die sowohl die technischen Rohstoffe als auch ihre emulgierbaren, dispergierbaren, verstäubbaren und zu vernebelnden Zubereitungen umfassen. Diesen Normen sind verbindliche Prüfverfahren beigefügt, die sich zum großen Teil auf bekannte Vorschriften stützen, zum Teil aber in revidierter Fassung vorliegen. — *DDT* wird charakterisiert durch Erstarrungspunkt, Gesamtchlor (Stepanow-Methode), hydrolysierbares Chlor, Acidität, Wasserdampfflüchtiges, Chloralhydratgehalt, Wasserlösliches, Acetonunlösliches und Gehalt an p,p'-Dichlordiphenyltrichloräthan (Kristallisationsmethode). — *HCH* wird charakterisiert durch Gesamtchlor (Stepanow), Gehalt an Gamma-Isomer (Polarographie oder Chromatographie), Acidität, Wassergehalt und Acetonunlösliches. — Für *Methoxychlor* wird keine spezifische Wirkstoffbestimmung angegeben, im übrigen wird fast so wie bei DDT vorgegangen. — *Chlordan* wird charakterisiert durch Gesamtchlor (Stepanow), spez. Gew. bei 15,6° C, Viscosität bei 54,4° C, Farbe, Kerosinunlösliches, Heptanunlösliches. — Bei *Dieldrin* sind zu bestimmen: Gesamtchlor (Stepanow), Xylolunlösliches, Acidität, Wassergehalt und der Gehalt an Hexachlor-epoxy-octahydro-dimethanonaphthalin (HEOD). Diese letzte Methode beruht auf der Bildung des Bromhydrins der Epoxyverbindung durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Gegenwart von Dioxan. Der überschüssige Bromwasserstoff wird mit alkoholischer Lauge zurücktitriert. — Für *Pyrethrumpulver* und *-extrakt* können die Methode von H. A. Seil[4] oder die Queck-

[1] Chim. analytique **34**, 189 (1952). Inst. Chim.-Phys., Univ. Turin (Italien).

[2] Vgl. Daasch, L. W.: Analyt. Chemistry **19**, 779 (1947); vgl. dies Z. **129**, 454 (1949).

[3] Org. mond. Santé: Sér. rapp. techn. (Genf) Nr. **54**, 3 (1952).

[4] Soap, N. Y. **10**, 89 (1934); **23**, 131, 133 (1947).

silberreduktionsmethode[1] verwendet werden. Für Aerosolzwecke ist auch die Löslichkeit des Pyrethrumextraktes in Dichlordifluormethan (Freon) mit der Apparatur von R. A. Fulton[2] zu bestimmen.

Bei den Zubereitungen der technischen Wirkstoffe werden auch physikalische Eigenschaften wie Teilchengröße (Siebanalyse), Schwebefähigkeit der Suspensionen in hartem Wasser, Frost- und Hitzebeständigkeit, Flammpunkt (Standardmethode der ASTM) bestimmt. Besondere Vorschriften werden gegeben für die Prüfung von Aerosolen durch Niederschlagen der Partikel auf Glasplatten und mikroskopische Messung der Teilchengröße sowie des Ausbreitungskoeffizienten öliger Tröpfchen.

W. Fischer.

Eine Methode für den qualitativen Nachweis von 3-(α-Phenyl-β-acetyläthyl-4-oxycumarin, dem Wirkstoff neuerer Rattengiftpräparate (Warfarin und Actosin-Wirkstoff), haben G. A. Hunold und B. Schühlein[3] unter Benutzung einer von Lieben[4] angegebenen Reaktion entwickelt. Man behandelt den durch Extraktion gewonnenen Wirkstoff mit Natriumhypochloritlösung. Hierbei wird die endständige — $CO \cdot CH_3$-Gruppe unter Bildung von Essigsäure abgespalten und diese durch Chlorierung in alkalischem Milieu über Trichloressigsäure in Chloroform übergeführt. Danach erhitzt man das Reaktionsgemisch mit Pyridin und erhält bei Gegenwart von Chloroform eine Rotfärbung (Reaktion nach Fujiwara[5]). – *Extraktion des Wirkstoffs.* Etwa 10 g eines Rattenstreupulvers oder die entsprechende Menge eines zerriebenen Giftköders übergießt man in einem mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben von 100 ml Inhalt mit 40—50 ml acetonfreiem Methylalkohol. Der Kolbeninhalt wird etwa 5 min kräftig geschüttelt. Den methylalkoholischen Extrakt filtriert man in eine Abdampfschale und verdampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbad. *Ausführung der Farbreaktion.* Den Rückstand in der Schale löst man unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad in 2 ml 10%iger Natronlauge und filtriert die alkalische Wirkstofflösung in ein Reagensglas. Das Filtrat versetzt man mit 0,5 ml Natriumhypochloritlösung und läßt die Mischung unter öfterem Umschütteln 10 min stehen. Man fügt 0,5 ml Pyridin hinzu und erwärmt das Gemisch unter dauerndem Schütteln etwa 1 min in einem auf 70—75° C erhitzten Wasserbad. Bei Gegenwart von *Warfarin*, *Actosin*-Wirkstoff und auch *Tomorin*-Wirkstoff, einem chlorhaltigen Cumarin-Derivat, erhält man eine Rotfärbung. Das durch den gebildeten Farbstoff rot gefärbte Pyridin scheidet sich nach kurzem Stehen über der wäßrig-alkalischen Phase ab. Bei Wirkstoffmengen von etwa 2 mg entsteht eine hellrote Färbung und bei Mengen von etwa 5 mg und mehr eine carminrote Färbung.

B. Schühlein.

Bei der Prüfung der D & C Farbstoffe Violett Nr. 2 und Grün Nr. 6 ist die Feststellung der Beimengung von 1,4-Dioxyanthrachinon für die Bewertung wesentlich. In Anlehnung an die Clarksche Methode[6] empfehlen L. S. Harrow und K. S. Heine jr.[7], diese Begleitsubstanz in schwachalkalischem Auszug aus der ätherischen Lösung der Farbstoffe zu isolieren und spektrophotometrisch durch ihre Absorption

[1] „Official methods of analysis", (Assoc. Off. Agric. Chemists). 7. Aufl., S. 72. Washington D. C. 1950.

[2] US. Dep. of Agric., Entomological Technique Series No. ET-273.

[3] Z. hyg. Zoologie, Schädlingsbekämpf. **40**, 129 (1952).

[4] Ann. Suppl. **7**, 218, 377 (1870).

[5] S.-B. Abh. Naturforsch. Ges. Rostock **6**, 33 (1916).

[6] Clark, G. R., J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 785 (1939).

[7] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**. 751 (1952). Food, Drug Adm., Federal Security Ag., Washington, 25, D.C.

im Ultraviolett zu bestimmen. Die Lösungen folgen dem Beerschen Gesetz auf ± 1% genau. — *Verfahren.* Die Einwaage von 100 mg des zu prüfenden Farbstoffs suspendiert man in einem 250 ml-Becherglas mit 150 ml Äther, überführt die Mischung in einen 500 ml Scheidetrichter und spült das Becherglas zweimal mit je 50 ml Äther nach. Nun zieht man portionsweise mit je 25 ml etwa 0,2 n Natronlauge solange aus, bis der letzte Extrakt farblos erscheint. Die ätherischen Auszüge werden verworfen. Nach Waschen der vereinigten alkalischen Auszüge mit 50 ml Portionen Äther bis ebenfalls zur Farblosigkeit verjagt man aus den alkalischen Auszügen den Äther durch Erwärmen vollständig, kühlt, überführt in einen 200 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Man bestimmt in 1 cm-Küvetten die Absorptionen bei 230, 255 und 280 mμ sowohl von der Prüflösung wie von einer Standard-1,4-Dioxyanthrachinonlösung (10 mg/l) in 0,1 n Natronlauge. Man findet den %-Anteil der Beimengung von Dioxyanthrachinon zu

$$\frac{\mathrm{Abs}_{255}\ (\text{Prüfl.}) - {}^1/_2\ (\mathrm{Abs}_{230} + \mathrm{Abs}_{280})}{\mathrm{Abs}_{255}\ (\text{Stand.}) - {}^1/_2\ (\mathrm{Abs}_{230} + \mathrm{Abs}_{280})} \times \text{Konz. d. Stand. (mg/l)} \times 20.$$

H. Zellner.

1-(2-Nitro-4-methylphenylazo)-2-naphthol, der D & C Farbstoff Nr. 35 Rot, enthält oft die unerwünschte Beimengung von 1-(4-Methylphenylazo)-2-naphthol. Man bestimmt nach Ch. Graichen und L. S. Harrow[1] diese dadurch, daß man den Farbstoff in Chloroform löst und beim Wiederausfällen mit Alkohol die Beimengung in der Lösung anreichert. Das Zweikomponentensystem wird nun spektrophotometrisch untersucht; aus der Stärke der beiden Absorptionen schließt man auf die Menge der Beimengung. Man findet durchschnittlich etwa 88% der vorhandenen Menge der Verunreinigung. — *Verfahren.* 200 mg des zu prüfenden Farbstoffs erhitzt man in einem weithalsigen 500 ml-Erlenmeyerkolben mit 75 ml Chloroform und kühlt dann im Eisbad auf 0—5° C, nachdem man die Hauptmenge des Farbstoffs mit 200 ml 95%igem Alkohol ausgefällt hat. Man filtriert ab und behandelt das benützte Filter nach Zerfaserung mit einem starken Glasstab ebenso wie die Probe mit 75 ml Chloroform, Fällung mit Alkohol usw. Die vereinigten Filtrate engt man auf 50 ml ein, kühlt, überführt in einen 100 ml Meßkolben, spült mit 95%igem Alkohol nach und ergänzt damit zur Marke. 50 ml der Lösung filtriert man, bringt sie zur Trockene und löst den Rückstand mit Chloroform zu genau 100 ml. Von dieser Lösung, sowie von Standardlösungen mit einem Gehalt von 10 mg/l 1-(4-Methylphenylazo)-2-naphthol, daneben verschiedenen Verdünnungen des Farbstoffs Nr. 35, bestimmt man die Absorptionen bei 429 mμ und 512 mμ. Zur Berechnung dienen die Gleichungen: $aX + bY = A_{420}$; $cX + dY = A_{512}$. Darin bedeuten a und b die Absorptionen je mg/l des verunreinigenden Farbstoffs bzw. des Farbstoffs Nr. 35 bei 420 mμ, c und d die entsprechenden Werte bei 512 mμ, X und Y die Konzentrationen der Verunreinigung und des Farbstoffs Nr. 35 in mg/l, A_{420} und A_{512} die gemessenen Absorptionen der zu untersuchenden Probe bei 420 bzw. 512 mμ.

H. Zellner.

Zur Bestimmung von Aureomycin in Futtermitteln gehen H. S. Kelsey, M. Day, C. J. DiGrado und A. Bodden[2] folgendermaßen vor: 10 g der Probe werden in einen Glassintertiegel gebracht, mit 75 ml Petroläther übergossen. Nach 5 min filtriert man. Diese Operation wird 5mal mit je 30 ml Petroläther wiederholt, wobei man jedes Mal 10 min lang einwirken läßt. Die Petrolätherauszüge werden verworfen, die Probe wird durch Absaugen von Petroläther befreit. Dann werden

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 754 (1952). Food and Drug Adm., Federal Security Ag., Washington, 25. D.C.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 828 (1952). American Cyanamid Co., Pearl River, N. Y. (USA).

nach 3—5minutigem Stehen 30 ml Aceton durchgesaugt. Von hier ab beginnt die Extraktion von Aureomycin mit saurem wäßrigen Aceton (50 ml 4 n Salzsäure, 650 ml Aceton und 300 ml dest. Wasser). 50 ml dieser Lösung werden nach 20minutiger Einwirkung durchgesaugt. Man wiederholt das Durchsaugen 4mal mit je 30 ml nach jeweils 5minutigem Stehen. Das Volumen der gesammelten Filtrate wird gemessen. Davon werden 20—30 ml für die mikrobiologische Bestimmung verwendet. Als Testorganismus dient Staphylococcus aureus, dessen Wachstumsänderungen mit Hilfe von Trübungsmessungen verfolgt werden. L. Acker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Für die Bestimmungsmethoden von Hydrastin in *Rhizoma Hydrastis* und *Extr. Hydrastis liquidum* schlagen C. G. van Arkel und M. Meijst[1] nach vergleichenden Untersuchungen der Verfahren der niederländischen Pharmacopoe V, der Pharmacop. Helvetica V, des DAB VI und des Norsk Farmazeutisk Selskap 1944 folgende Arbeitsweisen vor: 1. 3 g *Rhizoma Hydrastis*, auf B 30 gepulvert, werden mit 30 g Äther und 2,5 ml 10%igem Ammoniak ½ Std geschüttelt. Hierauf gibt man 30 g Petroläther (Kp 65—80° C) und 3 ml Wasser zu, schüttelt nochmals kräftig und filtriert in einen gewogenen Scheidetrichter. 20 g Filtrat entsprechen 1 g Hydrastiswurzel. Die ätherische Lösung wird 4mal mit 1%iger Salzsäure (1mal mit 10 ml, 3mal mit 5 ml) geschüttelt. Der filtrierte Salzsäureauszug wird mit 5 ml 10%igem Ammoniak versetzt und mit so viel Äther ausgeschüttelt, als das ätherische Filtrat wog. Nach Zugabe von 3 g Tragant und Filtration entsprechen 20 g Filtrat 1 g Rhizoma Hydrastis. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, die letzten 5 ml werden durch Verdunsten bei normaler Temperatur entfernt. Das kristallisierte Hydrastin wird bei 100° C getrocknet und gewogen. Rhizoma Hydrastis soll 2,5% Hydrastin enthalten. — 2. 4 g *Extractum Hydrastis liquidum* werden mit 16 ml Wasser auf 8 g eingedampft, die heiße Lösung wird mit 4 ml 4 n Salzsäure und so viel Wasser versetzt, daß sie 16 g wiegt. Man läßt 12—24 Std stehen, setzt 1 g Talk zu und filtriert. 10 g Filtrat werden mit 1 ml 10%iger Ammoniaklösung versetzt und mit 25 g Äther ausgeschüttelt. Nach Zugabe von 25 g Petroläther und 3 g Tragant entsprechen 20 g der filtrierten Lösung 1 g Extr. Hydrastis liqu. Man verfährt weiter wie unter 1. Extr. Hydrastis liqu. soll mindestens 2% Hydrastin enthalten. H. Kurtenacker.

Eine vergleichende Studie über die Bestimmung der Gesamtalkaloide in Cortex Chinae und den daraus hergestellten Präparaten führen C. G. van Arkel und M. Meijst[2] durch. Verglichen werden die Methoden der niederländischen Pharmacopoe V und der Pharm. Helvetica V, wobei die letzte im allgemeinen die besseren Resultate lieferte. Als Ergebnis der Arbeit werden folgende neue Methoden vorgeschlagen: — 2,5 g *Cortex Chinae* werden auf die Korngröße B 40 gepulvert und mit 4 ml Ameisensäure und 15 ml Wasser 30 min auf dem kochenden Wasserbad digeriert. Nach dem Abkühlen setzt man 80 g Äther und 40 g Chloroform, hierauf 10 g 30%ige Natronlauge zu und schüttelt 30 min. Nach Zugabe von 4 g Tragantgummi wird nochmals gut durchgeschüttelt und dann in einen gewogenen Kolben filtriert. 48 g Filtrat entsprechen 1 g Cortex Chinae. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels und Entfernen der Reste durch Einblasen von Luft wird der Rückstand in 10 ml Alkohol gelöst und die mit 10 ml gekochtem

[1] Pharmac. Weekbl. 87, 853 (1952) [Holländisch], Univ. Amsterdam.
[2] Pharmac. Weekbl. 88, 80 (1953) [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

Wasser verdünnte Lösung mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot titriert. Nach Zugabe von weiteren 50 ml ausgekochtem Wasser wird die Titration beendet. Cortex Chinae soll 7—9% Alkaloide enthalten. — Von *Extractum Chinae* löst man 1,2 g in 2 ml Alkohol und 6 ml Wasser, von *Extr. Chinae liquidum* wägt man 5 g ein, von *Tinctura Chinae* 20 g, die auf dem Wasserbad auf 5 g eingeengt werden, von *Tinct. Chinae comp.* werden 40 g auf 10 g eingeengt. Die weitere Arbeitsweise ist dieselbe wie bei Cortex Chinae, jedoch werden folgende Mengen an Reagenzien und Lösungsmitteln verwendet:

	Äther g	Chloroform g	Wasser g	4n Natronlauge ml	Tragant g	1 g Einwaage entspricht folgenden Mengen Filtrat	Sollgehalt an Alkaloiden %
Extractum Chinae .	80	40	—	2	2	100 g	14—18
Extr. Chinae liqu. .	80	40	8	2	3	24 g	5,35—6,45
Tinct. Chinae . . .	80	40	7	2	3	6 g	0,90—1,10
Tinct. Chinae comp.	80	40	7	2	3	3 g	0,3 —0,37

Die Schüttelzeit mit Äther-Chloroform beträgt 10 min. H. Kurtenacker.

Über einige zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Penicillins (G) geeignete Reaktionen berichtet H. Wachsmuth[1]. Penicillin reduziert in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung und in der Wärme das Reagens von Folin. Die Reduktion des komplexen Quecksilberjodids ist zu einer quantitativen colorimetrischen Methode ausgearbeitet worden. Jodsäure wird ebenfalls von Penicillin reduziert, wobei sich noch 50 μg in wenigen ml Lösung nachweisen lassen. Zur Reaktion mit Phosphorwolframsäure muß man die Probe mit n Natronlauge 15 bis 30 min vorbehandeln. Die Reaktion mit Phosphorwolframmolybdänsäure ist viel empfindlicher. Nach Zugabe von 0,5—0,7 ml des Reagenses muß aber sofort die Ablesung erfolgen, da die Intensität der Farbe danach rasch verschwindet. Jodjodkalium fällt Penicillin aus genügend konzentrierter Lösung. Auch saures Quecksilbersulfat und Pyridin-Kupferkomplexe liefern Niederschläge. Von den Farbreaktionen, z. B. mit Resorcin-Schwefelsäure, Jodlösung, m-Dinitrobenzol und β-Naphthochinonsulfonsäure, Zimtaldehyd und Naphthoresorcin ist besonders diejenige mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung geeignet. Dabei wird die Penicillinlösung mit einer salzsauren 1%igen Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd auf dem Wasserbad erhitzt. Die nach einiger Zeit entstehende Rosafärbung geht nach Zugabe von wenig Pyridin in rot über unter Ausbildung einer für die Messung geeigneten Absorptionsbande bei 470—520 mμ.

L. Acker.

Über die chemische Wertbestimmung von Digitalisdrogen und herzwirksamen Glucosiden berichtet F. Neuwald[2]. Verf. stellt fest, daß die von F. K. Bell und J. C. Krantz modifizierte Knudson-Dresbach-Methode[3] (Farbreaktion mit alkalischer Pikrinsäurelösung) zur Bestimmung absoluter Werte nicht geeignet ist, da unbekannte Inhaltsstoffe der Digitalisdrogen die Extinktion der Farblösung erhöhen. Der Einfluß dieser Stoffe kann ausgeschaltet werden, wenn die Genine der herzwirksamen Glucoside durch Kochen der Digitalisinfuse mit 0,1 n Salzsäure

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 255 (1952). Lab. Chim. Biochim., Hôpital Stuyvenberg, Antwerpen (Belgien).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **283**, 93 (1950). Staats-Inst. Angew. Bot., Hamburg.

[3] Knudson, A., und M. Dresbach: J. Pharmacol. exp. Therapeut. **20**, 205 (1945).

abgespalten, isoliert und dann photometrisch bestimmt werden[1]. Dabei ergaben sich bei 10 verschiedenen Drogenmustern Gehalte zwischen 0,09 und 0,24% an herzwirksamen Glucosiden, bezogen auf Digitoxin.

In einer weiteren Arbeit kommen G. Zöllner, A. Diekmann und F. Neuwald[2] zu dem Ergebnis, die üblichen *biologischen Standardisierungsmethoden für Digitalisdrogen* abzulehnen, da bei der parenteralen Auswertung im Tierversuch im wesentlichen nicht die spezifisch herzwirksamen Glucoside, sondern noch unbekannte Stoffe bestimmt werden. H. Sperlich.

F. Neuwald und A. Diekmann[3] führten Vergleichsuntersuchungen der Geninbestimmungsmethode nach Neuwald (s. oben) mit der Digitoxosebestimmung nach Soos[4] und einer neuen modifizierten Geninbestimmung[5] durch. Bei allen 3 Methoden werden aus den bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Drogen wäßrige Auszüge bereitet, mit Pb-acetat gereinigt und die herzwirksamen Glucoside oder nach deren Spaltung mit Säure ihre Genine in einem $CHCl_3$-Extrakt photometrisch ermittelt. Die bei der Untersuchung von 9 verschiedenen Drogen erzielten Vergleichsbefunde (Extinktionskoeffizient, Glucosidgehalt) stimmen im allgemeinen gut überein. Mit der Geninbestimmung nach Neuwald ergaben sich die geringsten Streuungen der Einzelwerte. Ein gegenüber den Mittelwerten der Geninbestimmungen um 10% niedrigerer Stand der Mittelwerte der Digitoxosebestimmung ist, wie praktisch nachgewiesen werden konnte, auf die Verschiedenheit der Extraktion (Kaltwassermazerat statt Infus) zurückzuführen. Es wird empfohlen, die Geninbestimmung nach Neuwald zu bevorzugen, vor allem bei speziellen wissenschaftlichen Arbeiten jedoch zur Kontrolle trotz ihrer nicht unbeträchtlichen Zeitbeanspruchung auch die Digitoxosebestimmung nach Soos mit anzuwenden. A. Herrmann.

Über Erfahrungen bei der Titration von Reduktonen und Redukton-Ascorbinsäuregemischen mit Dichlorphenolindophenol berichtet G. Wendland[6]. Aus dem Titrationsprotokoll ergibt sich, daß reine Ascorbinsäurelösungen unabhängig von der Art der Titration richtig bestimmt werden können. Bei Glucoreduktonen und bei Eiweißglucose nimmt der Mehrverbrauch mit der Zeit zu. Um diesen Fehler nach Möglichkeit auszuschalten, löst man am besten die Substanz in 1%iger Salzsäure, gibt einen Überschuß von 0,001 m Dichlorphenolindophenollösung zu und titriert nach 5 min den Überschuß mit einer eingestellten Ascorbinsäurelösung zurück. Auf diese Weise wird der durch Reduktone verursachte Fehler auf 10—20% reduziert. Man kann auch von dem Umstand Gebrauch machen, daß Ascorbinsäure in 20—29%iger Salzsäure nicht mehr entfärbt, während Glucoreduktone zwar verzögert, aber noch deutlich reagieren. Außerdem sind die Reduktone gegen Metaphosphorsäure unbeständig. Da weiterhin das *Eisen*(II)-*Ion* in Metaphosphorsäure-, nicht aber in Salzsäurelösung mit dem Reagens reagiert, kann man aus der Differenz der Titration in Metaphosphorsäure bzw. in 1%iger Salzsäure den Eisen(II)-gehalt berechnen. K. Hinsberg.

---

[1] Vgl. F. Neuwald, J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **39**, 172 (1950); vgl. diese Z. **134**, 460 (1951/52).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **283**, 265 (1950). Pharmacol. Inst., Univ. und Staats-Inst. Angew. Bot., Hamburg.

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285**, 19 (1952). Labor. f. Arzneimittelprüfung u. Arzneimittelforsch., Hamburg.

[4] Scientia pharmac. **16**, 1, 29 (1948).

[5] A. Diekmann: „Die chemische Bestimmung der herzwirksamen Glykoside u. ihr Gehalt an Digitalisblättern." Diss. Hamburg 1950.

[6] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285**, 169 (1952). Apoth. d. Krankenhauses Heidberg, Hamburg.